FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

143. BAND
ZWEITES HEFT
MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1954

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 143

Inhaltsverzeichnis.

Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Antimons mit Thioharnstoff. Mit 7 Textabbildungen 81

Hecht, H., Über die Fällbarkeit des Trimeta- und Tetrametaphosphat-Anions mit Benzidinhydrochlorid. Mit 4 Textabbildungen 93

Bähr, G., H. Bieling und **K.-H. Thiele,** Zur jodometrischen Arsenbestimmung in arsenorganischen Verbindungen mit Centrigramm-Einwaagen. Mit 2 Textabbildungen 103

Saarni, K., und **S. Suikkanen,** Die colorimetrische Bestimmung von Titan mit Sulfosalicylsäure in Roheisen und Stahl 112

Šljivić, S., Die Fluorescenz des Chinolins in sauren Lösungen 113

Antoni, W., und **E. Appel,** Kennzeichnung niedriger Alkohole C_1 bis C_5 durch die eutektischen Temperaturen ihrer Xanthogenate mit Dicyandiamid . 114

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Die photometrische Bestimmung des Antimons mit Thioharnstoff.

Von

WALTER NIELSCH* und GERHARD BÖLTZ.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. März 1954.)

Einleitung.

Thioharnstoff bildet mit vielen Metallen Anlagerungsverbindungen, die sich teilweise durch ihre Schwerlöslichkeit oder ihre Löslichkeit im überschüssigen Thioharnstoff auszeichnen. Ein Teil dieser Anlagerungsverbindungen ist gefärbt und kann zu quantitativen photometrischen Bestimmungszwecken dienen. Die bisher verbreiteste photometrische Bestimmung mit Thioharnstoff ist die Wismutbestimmung nach MAHR[1]. Mit Thioharnstoff können außerdem Tellur[3], Zinn[4], Palladium[2] und Osmium[8] photometrisch bestimmt werden. Bekanntlich beschreiben alle Autoren, die sich mit der Wismutbestimmung auseinandergesetzt haben, daß Antimon durch die Bildung einer Gelbfärbung bei Anwesenheit von Thioharnstoff die Nachweisreaktion von Wismut stört. Nach den uns vorliegenden Literaturstudien ist aber noch nicht die Bestimmungsmöglichkeit des Antimons mit Thioharnstoff untersucht worden. Wir haben diese Reaktion näher geprüft und sind zu einer Arbeitsvorschrift gekommen, wie man Antimon in den technischen Antimonlegierungen sehr schnell und genau photometrisch bestimmen kann. Bevor wir jedoch auf die technische Anwendung eingehen möchten, soll diese neue quantitative Bestimmungsmöglichkeit in ihren Grundzügen hier nachfolgend beschrieben werden.

Die Anlagerungsverbindungen von Thioharnstoff an Antimon(V)-chlorid und Antimon(V)-bromid.

Wie wir vor kurzem zeigen konnten, kann Antimon(V)-bromid in Bromwasserstoffsäure zur photometrischen Bestimmung des Antimons dienen[5]. Da Antimon(V)-chlorid und Antimon(V)-bromid eine verschiedene Farbe haben, war zu erwarten, daß die Anlagerungsverbindungen

* Jetzt: Riedel de Haën Aktiengesellschaft, Chem. Fabriken, Seelze bei Hannover.

des Antimonchlorids bzw. -bromides mit Thioharnstoff auch verschiedene Durchlässigkeitskurven zeigen, wie dies auch bei den entsprechenden Wismutverbindungen der Fall ist[6].

Versuche und Versuchsergebnisse.

Reagenzien. Alle verwendeten Reagenzien waren, soweit eine Abweichung nicht angegeben ist, Präparate pro Analysi der Firmen Merck Darmstadt, bzw. Riedel de Haën AG, Seelze. Die Bromwasserstoffsäure fand als chemisch reinstes Präparat Verwendung. Die Säure wurde in einer Glasschliffapparatur fraktionierend destilliert. Für die Durchführung der Versuche dienten nur die optisch völlig klaren und farblosen Fraktionen.

Apparatur. Die Durchlässigkeitskurven der Antimon(V)-komplexverbindungen mit Thioharnstoff wurden mit einem Spektralphotometer mit Quarzoptik (Monochromator Type M 4 Q) der Firma Carl Zeiss, Oberkochen aufgenommen. Es fand das hierfür übliche Ausschlagsmeßverfahren Anwendung. Für die weiteren Messungen (Aufstellung der Eichkurve usw.) diente das Filterphotometer ELKO II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen mit dem Quecksilberbrenner und UV-Kondensor II mit Filter S 38 E. Im übrigen wurde bei der Messung mit dem Gerät ELKO II sowie bei der Benutzung der geeichten Volumenmeßgeräte ebenso verfahren, wie dies in unseren früheren Arbeiten ausführlich beschrieben wurde[4].

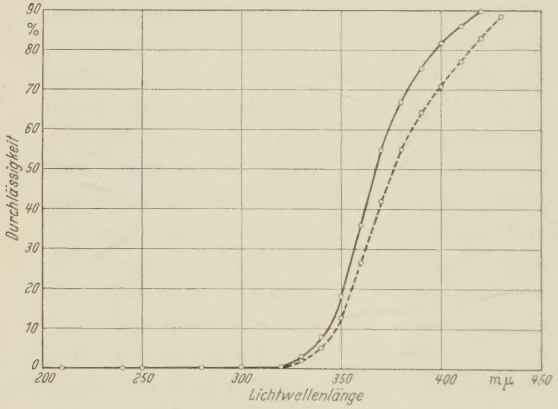


Abb. 1. Durchlässigkeitskurven der Antimon(V)-thioharnstoffkomplexe in Gegenwart von Bromwasserstoff- (o———o) bzw. Chlorwasserstoffsäure (o----o).

Durchlässigkeitskurven der Thioharnstoffkomplexe mit Antimon(V)-chlorid und Antimon(V)-bromid.

Antimon(V)-chlorid- bzw. Antimon(V)-bromid-Lösungen geeigneter Konzentration wurden mit Thioharnstoff versetzt, so daß die entstandenen Färbungen im Gerät ELKO II unter den schon beschriebenen Meßbedingungen einen Extinktionsmodul von etwa 0,6 cm^{-1} zeigten. Diese so hergestellten Lösungen wurden anschließend in Quarzküvetten im Spektralphotometer M 4 Q auf ihre Lichtdurchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen untersucht. Aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Werten ersieht man, daß die Durchlässigkeitskurven der Antimon(V)-bromid- bzw. Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplexe deutlich unterschieden, aber doch sehr ähnlich sind. Ein Absorptionsmaximum in dem mit den normalen Filterphotometern zugänglichen Bereich fehlt. Um dem Absorptionsmaximum möglichst nahe zu kommen, bleibt nur die Möglichkeit, bei der monochromatischen Lichtstrahlung

der Quecksilberliniengruppe um 366 mμ, also im ansteigenden Ast der Durchlässigkeitskurve zu messen. Wie unten gezeigt wird, ergeben sich trotzdem exakte Meßwerte.

I. Bestimmung von Antimon als Antimon(V)chlorid-Thioharnstoffkomplex.

Benutzte Antimonlösungen: Man löste vorsichtig 200,0 mg Antimon in Salzsäure unter Zugabe von etwas Brom und verkochte das Brom. Dann wurde mit 10%iger Salzsäure auf ein Volumen von 200 ml aufgefüllt (Antimonstammlösung: 1 mg Antimon je ml Lösung).

Von dieser Stammlösung wurden 20,00 ml in einem 100 ml-Kolben mit 10%iger Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt (Antimonlösung, erste Verdünnung: 200 μg Antimon je ml Lösung).

Einfluß der Thioharnstoffmenge auf die Extinktion.

5,00 ml der Antimonlösung erste Verdünnung wurden jeweils in 50 ml-Meßkolben mit Thioharnstofflösungen verschiedener Konzentration aufgefüllt. Der

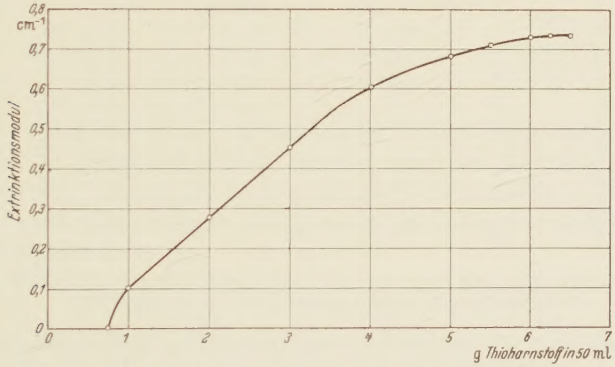


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-chloridthioharnstoffkomplexes vom Gehalt an Thioharnstoff bei konstanter Säurekonzentration.

Thioharnstoff war jeweils in 3%iger Salzsäure gelöst worden. Parallel wurden Blindlösungen gleicher Zusammensetzung, aber ohne Antimonzusatz, hergestellt. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 1 und Abb. 2 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplexes von der anwesenden Thioharnstoffmenge.*

Meßbedingung: Gerät ELKO II mit UV-Kondensor II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechende Blindlösung. Meßtemperatur etwa 20,5° C. Bei allen Messungen wurde mit der konstanten Antimonmenge von 20,0 μg Antimon je ml Lösung gearbeitet.

g Thioharnstoff in 50 ml Lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}	g Thioharnstoff in 50 ml Lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}
0,9	100,00	0,0000	5,0	20,89	0,6801
1,0	79,42	0,1011	5,5	19,39	0,7124
2,0	52,51	0,2798	6,0	18,60	0,7305
3,0	35,12	0,4545	6,2	18,45	0,7340
4,0	24,90	0,6038	6,5	18,33	0,7368

Wie man aus den vorstehenden Werten ersieht, wird die Extinktion erst ab 6,2 g Thioharnstoff in 50 ml Bestimmungslösung fast konstant. Da man bei 6,5 g Thioharnstoff die Sättigungsgrenze für diese Verbindung erreicht, ist man gezwungen, mit sehr genau definierten Mengen an Thioharnstoff zu arbeiten, um nicht bei der Arbeitsausführung Fehler zu begehen.

Abhängigkeit der Extinktion von der Salzsäuremenge.

5,00 ml der Antimonlösung erste Verdünnung wurden jeweils in einen 50 ml-Meßkolben gegeben und jeweils mit einer Thioharnstofflösung, die 13%ig war und wechselnde Mengen von Salzsäure enthielt, zur Marke aufgefüllt. Entsprechend

Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-chloridthioharnstoffkomplexes von der Konzentration an Salzsäure bei konstantem Thioharnstoffgehalt.

wurden Blindlösungen ohne Antimonzusatz hergestellt. Diese Lösungen wurden dann im Kompensationsverfahren im ELKO II gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. 2 zusammengefaßt wiedergegeben und in Abb. 3 dargestellt.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplexes bei konstanter Thioharnstoffmenge von der Salzsäuremenge.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Gew.-% HCl in der Thioharnstoff-lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktions-modul cm^{-1}	Gew.-% HCl in der Thioharnstoff-lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktions-modul cm^{-1}
1,0	20,15	0,6957	4,0	18,33	0,7368
1,4	19,71	0,7054	4,4	18,35	0,7364
2,0	19,62	0,7073	5,0	18,40	0,7352
2,2	19,50	0,7100	5,4	18,50	0,7328
2,6	19,48	0,7104	6,0	20,31	0,6923
3,0	19,24	0,7158	6,2	20,60	0,6861
3,4	18,62	0,7300			

Aus Tab. 2 und Abb. 3 ergibt sich, daß bei einer Salzsäurekonzentration von 4—4,5% die Extinktion des Komplexes vom Salzsäuregehalt unabhängig ist. Man muß daher, wenn die Bestimmung in

Salzsäurelösung ausgeführt werden soll, dafür Sorge tragen, daß dieser enge Salzsäuregehaltsbereich streng eingehalten wird.

Abhängigkeit der Extinktion von der Temperatur.

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wurde eine Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplexlösung auf verschiedene Temperaturen in der Küvette gebracht, wobei die entsprechende Blindlösung analog behandelt wurde. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplexes von der Temperatur.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1, jedoch bei wechselnder Temperatur.

Temperatur °C	Temperatur-differenz °C	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktions-modul cm^{-1}	δE	$\delta E/°C$
15		19,31	0,7142		
	4			+ 0,0234	+ 0,0058
19		18,30	0,7376		
	6			+ 0,0206	+ 0,0034
25		17,45	0,7582		
	4			+ 0,0310	+ 0,0077
29		16,55	0,7892		

Man erkennt aus Tab. 3, daß auch schon kleine Temperaturdifferenzen von 1—2°C einen erheblichen Einfluß auf die Extinktion ausüben. Es macht sich somit schon recht unangenehm bemerkbar, daß man nicht .m Absorptionsmaximum mißt, sondern im steil ansteigenden Ast der Durchlässigkeitskurve.

Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.

Eine Antimon(V)-chlorid-Thioharnstofflösung wurde nach den bisher ausgearbeiteten Arbeitsbedingungen bei konstanter Temperatur in verschiedenen Zeitabständen gemessen.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplexes von der Zeit.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Zeit in Minuten	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}
0	18,35	0,7364
5	18,05	0,7435
10	17,90	0,7472
20	17,00	0,7696
30	16,44	0,7841

Das Ergebnis der Messungen, die in der Tab. 4 wiedergegeben sind, zeigt, daß die Extinktion mit der Zeit erheblich ansteigt. Wir haben es daher als am vorteilhaftesten angesehen, die Messung sofort nach dem Auffüllen durchzuführen.

Erfüllung des Lambertschen *Gesetzes.*

Da das Lambertsche Gesetz Gültigkeit haben muß, kann man durch die Messung derselben Analysenlösung in verschiedenen Schichtdicken feststellen, ob die angewandte Lichtstrahlung (Quecksilberbrenner in Verbindung mit UV-Kondensor und Filter S 38 E) monochromatisch genug ist, um geradlinige Eichkurven zu erhalten, vorausgesetzt, daß das Beersche Gesetz erfüllt wird. Diese Prüfung erschien insofern wichtig, als in einem steil ansteigenden Teil der Durchlässigkeitskurve gemessen wird und somit leicht mit kleinen Abweichungen gerechnet werden muß.

4,00 ml der Antimonstammlösung wurden in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit 10%iger Salzsäure aufgefüllt. Von dieser Antimoneichlösung wurden jeweils 5,00 ml entnommen und in einem 30 ml-Meßkolben mit 13%iger Thioharnstofflösung in 3,5%iger Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung wurde gegen eine entsprechende Blindlösung ohne Antimonzusatz in verschiedenen Küvetten zur Messung gebracht.

Tabelle 5. *Prüfung der angewandten Lichtstrahlung auf genügende Monochromasie.* Meßbedingung: wie in Tab. 1. Konzentration: 4,00 μg Sb/ml als Chlorid vorliegend.

Küvettenschichtdicke in cm	Durchlässigkeit	Extinktion	Extinktionsmodul cm^{-1}	Extinktionskoeffizient
1,000	70,79	0,1500	0,1500	0,03750
2,000	50,65	0,2954	0,1477	0,03692
3,000	36,12	0,4423	0,1474	0,03685
5,000	18,37	0,7359	0,1472	0,03679

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß mit steigender Schichtdicke der Extinktionskoeffizient fällt. Daraus geht hervor, daß man bei der Auswertung zweckmäßig mit Eichkurven arbeitet.

Aufstellung einer Eichkurve und Überprüfung des Beerschen *Gesetzes.*

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden von der Antimonstammlösung 5, 10, 15, 20 und 25 ml in einen 100 ml-Kolben gegeben und mit 10%iger Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Von diesen Antimoneichlösungen wurden nun jeweils 5,00 ml in einen 50 ml-Kolben gegeben, mit einer 13%igen Thioharnstofflösung in 3,5%iger Salzsäure zur Marke aufgefüllt und sofort gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 6 und Abb. 4 wiedergegeben.

Tabelle 6. *Aufstellung einer Eichkurve und Überprüfung des* Lambert-Beerschen *Gesetzes.* Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Konzentration μg Antimon je ml Lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}	Extinktionskoeffizient
5,0	64,98	0,1872	0,03744
10,0	42,63	0,3703	0,03703
15,0	27,92	0,5541	0,03700
20,0	18,33	0,7368	0,03684
25,0	23,12	0,9161	0,03664

Wie man aus den Werten von Tab. 6 und Abb. 4 annehmen darf, trifft für den angewandten Konzentrationsbereich das BEERsche Gesetz zu. Die geringfügigen Abweichungen des Extinktionskoeffizienten sind auf die für diesen Fall nicht ganz ausreichende Monochromasie der Meßstrahlung zurückzuführen, wie dies schon im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Es ist daher vorteilhaft, die Auswertung an Hand einer Kurve auszuführen.

Es wurden noch einige ergänzende Versuche gemacht, um mit Hilfe der 5,000 cm-Küvetten auch die Möglichkeit der Bestimmung von kleineren Antimonmengen zu überprüfen.

1,00, 2,00, 3,00 und 4,00 ml der Antimonstammlösung wurden in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit 10%iger Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt. Von diesen Antimoneichlösungen wurden jeweils 5,00 ml entnommen, in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und mit 13%iger Thioharnstofflösung in 3,5%iger Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Entsprechend, aber ohne Antimonzusatz wurden Blindlösungen hergestellt. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 7 zusammengefaßt wiedergegeben.

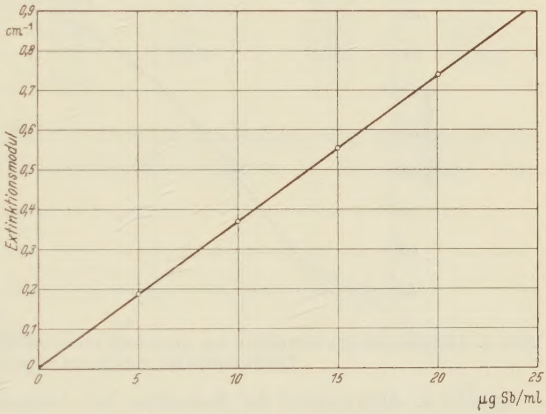


Abb. 4. Eichkurve für die Antimonbestimmung mit Thioharnstoff in salzsaurer Lösung.

Man sieht aus den Daten der Tab. 7, daß es mit Hilfe einer Eichkurve möglich ist, auch sehr kleine Antimonkonzentrationen nach dem Verfahren photometrisch zu bestimmen.

Tabelle 7. *Aufstellung einer Eichkurve für kleine Antimonkonzentrationen.* Meßbedingung: wie in Tab. 1, jedoch unter Verwendung von 5,000 cm-Küvetten.

Konzentration µg Antimon je ml Lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen für 5,000 cm-Küvetten	Extinktion berechnet für 5,000 cm-Küvetten	Extinktionsmodul cm^{-1}	Extinktionskoeffizient je µg Antimon in 1 ml Lösung
1,0	65,00	0,1871	0,03742	0,03742
2,0	42,67	0,3699	0,07400	0,03700
3,0	27,88	0,5547	0,11094	0,03697
4,0	18,35	0,7364	0,14727	0,03682

II. Bestimmung von Antimon als Antimon-(V)bromid-Thioharnstoffkomplex.

Benutzte Antimonlösungen. 100,0 mg Antimon wurden in 48%iger Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas Brom gelöst, das Brom wurde vorsichtig verkocht. Dann wurde die Lösung mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf ein Volumen von 200 ml aufgefüllt. (Antimonkonzentration der Stammlösung 0,5 mg Antimon

je ml Lösung.) Von dieser Stammlösung wurden 20,00 ml in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit 48%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. (Antimonlösung erster Verdünnung: 0,1 μg Antimon je ml Lösung.)

Einfluß der Thioharnstoffmenge auf die Extinktion.

5,00 ml der Antimon(V)-bromidlösung erster Verdünnung wurden in 50 ml-Meßkolben mit Thioharnstofflösungen verschiedener Konzentration aufgefüllt. Die Thioharnstofflösung war hierbei jeweils in 5%iger Bromwasserstoffsäure angesetzt worden. Diese Versuchsdaten ergeben einen Säuregehalt von etwa 9,5% Bromwasserstoffsäure in der Analysenlösung.

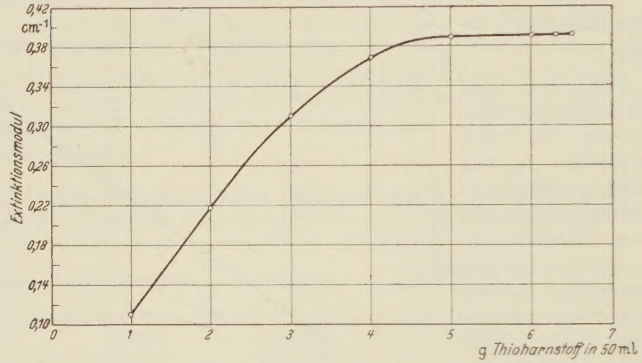


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-bromidthioharnstoffkomplexes vom Gehalt an Thioharnstoff bei konstanter Säuremenge.

Tabelle 8. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-bromid-Thioharnstoffkomplexes von der anwesenden Thioharnstoffmenge.*

Meßbedingung: Gerät ELKO II mit UV-Kondensor II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechende Blindlösung. Meßtemperatur etwa 20° C. Bei allen Messungen wurde mit der konstanten Antimonmenge von 10,0 μg Antimon je ml Lösung gearbeitet.

g Thioharnstoff in 50 ml Lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}
1,0	77,63	0,1100
2,0	60,66	0,2170
3,0	48,87	0,3110
4,0	42,86	0,3680
5,0	40,84	0,3890
6,0	40,60	0,3915
6,3	40,58	0,3916
6,5	40,54	0,3921

Die Extinktion des Thioharnstoff-Antimon(V)-bromidkomplexes ist also von 6 g Thioharnstoffzugabe in 50 ml Analysenlösung ab hinreichend konstant.

Abhängigkeit der Extinktion von der Bromwasserstoffsäuremenge.

Aus der ersten Verdünnung der Antimon(V)-bromidlösung wurden 5,00 ml entnommen und in einem 50 ml-Kolben mit einer 13%igen Thioharnstofflösung versetzt, die jeweils in Bromwasserstoffsäure steigender Konzentration angesetzt worden war. Um auch Lösungen niederer Säuregehalte zur Verfügung zu haben, wurde bei den niederen Säurekonzentrationen die Lösung in besonderer Weise direkt aus der Stammlösung hergestellt.

Tabelle 9. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-bromid-Thioharnstoff-komplexes bei konstanter Thioharnstoffmenge von der Bromwasserstoffsäuremenge.*

Meßbedingung: wie in Tab. 8.

Gew.-% HBr in der Analysenlösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}	Gew.-% HBr in der Analysenlösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}
1,0	53,71	0,2699	9,8	40,58	0,3917
2,0	49,43	0,3060	10,0	40,61	0,3914
3,4	46,03	0,3369	11,2	40,60	0,3915
4,6	43,95	0,3570	13,0	41,12	0,3860
5,4	42,76	0,3690	15,5	42,26	0,3741
7,2	41,21	0,3850	20,1	45,92	0,3380
8,1	40,83	0,3890	22,8	49,54	0,3050
9,0	40,60	0,3915			

Die Versuchsdaten der Tab. 9 sowie Abb. 6 zeigen, daß die Extinktion des Antimon(V)-bromid-Thioharnstoffkomplexes in Anwesenheit von 9—11% Bromwasserstoffsäure hinreichend konstant ist.

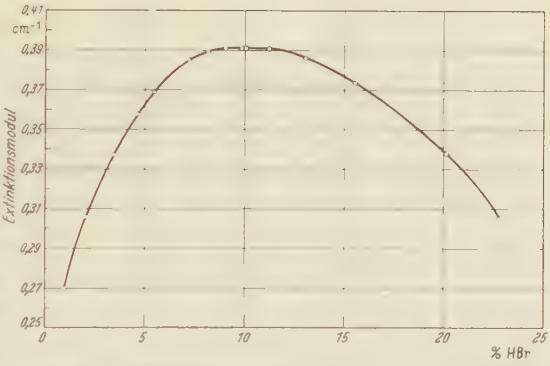


Abb. 6. Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-bromid-thioharnstoffkomplexes vom Säuregehalt bei konstanter Thioharnstoffmenge.

Abhängigkeit der Extinktion von der Temperatur.

In ähnlicher Weise wie bereits beschrieben, wurde aus der Antimon(V)-bromidlösung eine geeignete Analysenlösung hergestellt und diese bei 20° C aufgefüllte Lösung in eine dicht verschließbare Küvette übergeführt. Diese Lösung wie die entsprechende Blindlösung wurden auf verschiedene Temperaturen gebracht und jeweils im ELKO II gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 10 wiedergegeben.

Tabelle 10. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-bromid-Thioharnstoff-komplexes von der Temperatur.*

Meßbedingung: wie in Tab. 8, jedoch bei wechselnder Temperatur.

Temperatur °C	Temperaturdifferenz °C	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul	δE	$\delta E/°C$
11,0		32,42	0,4892		
	7			— 0,0064	— 0,0009
18,0		32,90	0,4828		
	2			— 0,0007	— 0,0003
20,0		32,95	0,4821		
	5			— 0,0005	— 0,0001
25,0		32,99	0,4816		
	7			— 0,0017	— 0,0002
32,0		33,12	0,4799		

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß der Temperatureinfluß auf die Extinktion besonders bei 20° C gering ist. Man wird daher die Messungen zweckmäßig bei dieser Temperatur durchführen.

Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.

Eine Antimon(V)-bromid-Thioharnstofflösung wurde nach den bisher ausgearbeiteten Arbeitsbedingungen bei konstanter Temperatur in verschiedenen Zeitabständen gemessen.

Tabelle 11. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon(V)-bromid-Thioharnstoffkomplexes von der Zeit.*
Meßbedingung: wie in Tab. 8.

Zeit in Stunden	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}
0	40,61	0,3914
1	40,60	0,3915
2	40,60	0,3915
4	40,61	0,3914
10	40,58	0,3916
24	35,70	0,4473

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die Extinktion der gebildeten Färbung sofort konstant ist und sich auch innerhalb 10 Std nicht ändert. Wegen der geringeren Temperaturempfindlichkeit und der Unveränderlichkeit der Extinktion in einer hinreichend langen Zeit wird man das Bromwasserstoffsäureverfahren der Antimonbestimmung der Chloridmethode im allgemeinen vorziehen.

Erfüllung des Lambertschen *Gesetzes.*

Von der Antimon(V)-bromidstammlösung wurden 8,00 ml in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit 48%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden 5,00 ml entnommen und in einen 50 ml-Kolben gegeben und in der üblichen Weise mit Thioharnstofflösung weiter gearbeitet. Die Messung dieser Lösung fand dann in verschiedenen Schichtdicken gegen eine entsprechende Blindlösung ohne Antimonzusatz statt.

Tabelle 12. *Prüfung der angewandten Lichtstrahlung auf genügende Monochromasie.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1. Konzentration: 4,00 μg Sb als Bromid vorliegend.

Küvettenschichtdicke in cm	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktion	Extinktionsmodul cm^{-1}	Extinktionskoeffizient
1,000	69,15	0,1602	0,1602	0,04005
2,000	48,70	0,3125	0,1563	0,03907
3,000	34,14	0,4667	0,1556	0,03890
5,000	16,84	0,7737	0,1547	0,03867

Die Abweichungen im Extinktionskoeffizienten sind ähnlich wie beim Chlorid-Thioharnstoffkomplex vorhanden. Aus diesem Grunde wird man die Messungen auch hier an Hand von Eichkurven auswerten.

Aufstellung einer Eichkurve und Gültigkeitsgrenzen des BEER*schen Gesetzes.*

Von der Antimon(V)-bromidstammlösung wurden 10,00, 20,00, 30,00, 40,00 und 50,00 ml in einen 100 ml-Kolben gegeben und mit 48%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. Von diesen Antimoneichlösungen wurden jeweils 5,00 ml in einem 50 ml-Kolben mit 13%iger Thioharnstofflösung aufgefüllt. Der Thioharnstoff war hierbei in 5%iger Bromwasserstoffsäure aufgelöst worden. Das Ergebnis dieser Versuche und Messungen ist in Tab. 13 sowie Abb. 7 wiedergegeben.

Tabelle 13. *Aufstellung einer Eichkurve und Gültigkeitsgrenzen des* BEER*schen Gesetzes.*

Meßbedingung: wie in Tab. 8.

Konzentration µg Antimon je ml	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul cm^{-1}	Extinktionskoeffizient
5,0	62,68	0,2029	0,04058
10,0	40,60	0,3915	0,03915
15,0	26,15	0,5825	0,03850
20,0	17,08	0,7675	0,03837
25,0	11,01	0,9582	0,03833

Die Verhältnisse sind hier die gleichen wie bei dem Antimonchlorid-Thioharnstoffkomplex, so daß man auch hier an Hand von Eichkurven die Auswertung vornehmen wird. Als Ergänzung zu den vorstehenden Versuchen wurden noch einige Messungen in den 5,000 cm-Küvetten ausgeführt.

Hierzu wurden aus der Antimon(V)-bromidstammlösung 1,00, 2,00 und 4,00 ml in einem 100 ml-Kolben mit 48%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden jeweils 5,000 ml in 50 ml-Kolben gegeben und in üblicher Weise mit Thioharnstofflösung weiterbehandelt. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 14 wiedergegeben.

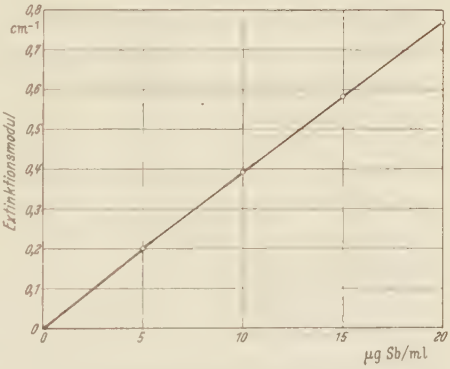


Abb. 7. Eichkurve für die Antimonbestimmung mit Thioharnstoff in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Tabelle 14. *Eichkurve für kleine Antimonkonzentrationen.*

Meßbedingung: wie in Tab. 8, jedoch unter Verwendung von 5,000 cm-Küvetten.

Konzentration µg Antimon je ml Lösung	Durchlässigkeit in % abgelesen für 5,000 cm Küvetten	Extinktion berechnet für 5,000 cm Küvetten	Extinktionsmodul	Extinktionskoeffizient
0,5	80,90	0,0921	0,01842	0,03684
1,0	62,70	0,2027	0,04054	0,04054
2,0	40,58	0,3916	0,07832	0,03916

Wie man aus Tab. 14 sieht, ist es unzweckmäßig, Antimonkonzentrationen unter 1 μg/ml Lösung zu bestimmen. Die gemessene Extinktion (0,09) liegt hier außerhalb des Bereiches, in welchem das Gerät ELKO II die größte Meßgenauigkeit besitzt. Dieser Bereich umfaßt die Extinktionswerte zwischen 0,2 und 0,6. Die Werte für 1,0 und 2,0 μg/ml Sb-Lösung zeigen die schon früher besprochenen Abweichungen. Es ist daher zweckmäßig, auch diese kleinen Gehalte mittels einer Eichkurve auszuwerten.

Stör- und Tarnreaktionen.

Die Bestimmung des Antimons wird von Wismut und von Zinn gestört, die sich beide mit Hilfe von Thioharnstoff bei geeigneten Reaktionsbedingungen ebenfalls photometrisch bestimmen lassen. Über die Behebung der Störungen und die hierzu verwendbaren Tarnreaktionen soll später in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Antimon auf Grund der Gelbfärbung mit Thioharnstoff photometrisch bestimmt werden kann. Da es sich um eine Anlagerungsverbindung des jeweilig vorliegenden Antimon(V)-salzes an Thioharnstoff handelt, und die verschiedenen Antimonsalze selbst verschiedene Durchlässigkeitskurven besitzen, ist die Färbung des jeweiligen Thioharnstoffkomplexes von der Art des Antimonsalzes bzw. von den in der Lösung vorhandenen Säureanionen abhängig.

Die Absorptionsmaxima der Antimon(V)-chlorid- und Antimon(V)-bromid-Thioharnstoffkomplexe liegen unterhalb 320 mμ, so daß es nicht möglich ist, die filterphotometrischen Messungen mit dem Gerät ELKO II im Maximum durchzuführen. Wir verwendeten daher die monochromatische Lichtstrahlung der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ (mit dem UV-Kondensor II und Filter S 38 E) und maßen im steil ansteigenden Ast der Durchlässigkeitskurve. Diese ungünstigen Meßbedingungen führen dazu, daß die Temperatur bereits einen merklichen Einfluß auf die Extinktion ausübt. Der Einfluß ist bei dem Antimon(V)-bromid-Thioharnstoffkomplex geringer als beim Antimon(V)-chlorid-Thioharnstoffkomplex. Trotz der ungünstigen physikalischen Verhältnisse für eine filterphotometrische Messung ist es möglich, an Hand von Eichkurven exakte photometrische Antimonbestimmungen durchzuführen. Sowohl die Thioharnstoffkonzentration als auch die anwesende Säureart und Säuremenge beeinflussen die Bestimmung. Es lassen sich jedoch Säurekonzentrationsgebiete finden, in denen die Extinktion von kleinen Änderungen der Säurekonzentration unabhängig ist. Die annähernden Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes liegen bei dem Chlorid- und Bromidverfahren etwa zwischen 1,0 μg und 25 μg Antimon je ml Lösung. Während das Chloridverfahren relativ

stark zeitabhängige Extinktionswerte liefert, sind die Lösungen bei dem Bromidverfahren sofort nach dem Auffüllen konstant und bleiben dies auch für die nächsten 10 Std. Für die Anwendung dieses Bestimmungsverfahrens in antimonhaltigen Legierungen wird daher vorzugsweise der Antimon(V)-bromid-Thioharnstoffkomplex herangezogen. Über die Beseitigung der Störungen durch Wismut und Zinn soll später berichtet werden.

Literatur.

[1] Mahr, C.: Diese Z. **94**, 161 (1933); **97**, 96 (1934). — [2] Nielsch, W.: Mikrochem. (im Druck). — [3] Nielsch, W., u. G. Böltz: Z. f. Metallkunde (im Druck). — [4] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. (im Druck). — [5] Nielsch, W., u. G. Böltz: Mikrochem. (im Druck). — [6] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. **142**, 321 (1954); **143**, 13 (1954) — [7] Sauerbrunn, R. D., u. Sandell, E. B.: Analyt. Chim. Acta (Amsterdam) **9**, 86 (1953).

Dr. Walter Nielsch, Seelze bei Hannover, Hannoversche Str. 33.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof.

Über die Fällbarkeit des Trimeta- und Tetrametaphosphat-Anions mit Benzidinhydrochlorid.

Von

Horstmar Hecht.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 7. April 1954.)

Unter den verschiedenen Oxosäuren der 5wertigen Phosphors erweist sich die Trimetaphosphorsäure bezüglich der Fällbarkeit in Form schwerlöslicher Salze bisher als besonders resistent gegen Reagenzien, die für eine analytisch auswertbare Fällungsreaktion der verschiedenen Phosphatanionen in Betracht kommen. Die bisher auf Fällungsreaktionen basierenden Analysenverfahren für Poly- und Metaphosphate bestimmen das Trimetaphosphat-Anion daher erst nach Ausfällung aller anderen Anionen im Filtrat nach Hydrolyse zum PO_4 als Restphosphor. Ganz allgemein hat das Trimetaphosphat-Anion nur in sehr geringem Maße die Tendenz, schwerlösliche Salze zu bilden, bzw. kristallisieren die an sich schwer lösliche Salze dieser Säure nur sehr langsam und träge, was verständlich wird, wenn man bedenkt, daß ein mehrwertiges Kation mit dem sperrigen 3fach sauren Trimetaphosphatring zu einer kristallisierten Phase zusammentreten soll. Diese Tatsachen machen es verständlich,

daß bisher noch keine zur analytischen Bestimmung des Trimetaphosphat-Ions geeigneten Fällungsreagenzien angegeben worden sind.

Andress u. Wüst[1] sowie Raistrick, Harris u. Lowe[6] verwandten das Benzidin als Fällungsreagens für hochpolymeres Metaphosphat in salzsaurer Lösung. In Übereinstimmung mit Andress u. Wüst[1] wurde aber gefunden, daß auch Trimetaphosphate mit diesem Reagens einen verhältnismäßig schwer löslichen kristallinen Niederschlag bilden, wenn der p_H-Wert der Lösung $> 1{,}3$ wird. Ob diese Fällungserscheinung bisher zur analytischen Bestimmung des Trimetaphosphats ausgewertet worden

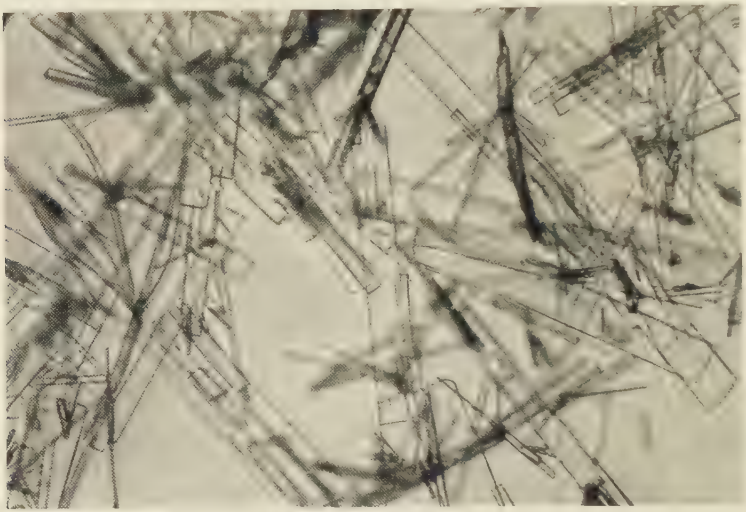


Abb. 1. Kristalline Fällung von Benzidintrimetaphosphat.

ist, konnte aus der Literatur nicht entnommen werden. Eine nähere Untersuchung in dieser Richtung erschien daher wünschenswert.

Wie häufig bei Phosphatfällungsreaktionen, liegt auch bei den Benzidinfällungen der verschiedenen Phosphattypen eine ausgeprägte p_H-Abhängigkeit der Löslichkeit vor, deren Grundtendenz hier so zu charakterisieren ist, daß im stark sauren Gebiet das Benzidinhydrochlorid neben der freien Phosphorsäure in Lösung bleibt, in einem mittleren p_H-Bereich das schwer lösliche Benzidinsalz der betreffenden Phosphorsäure auftritt, während bei höheren p_H-Werten ein Vertreiben der schwachen Base Benzidin z. B. durch NaOH einsetzt, wobei Niederschläge mit zunehmendem Benzidingehalt resultieren. Hieraus kann bereits geschlossen werden, daß eine quantitative Abscheidung eines Phosphattyps nur in einem bestimmten p_H-Bereich stattfinden kann. Dessen Ermittlung ist daher vor Ausarbeitung eines Analysenverfahrens notwendig.

p_H-Abhängigkeit der Fällungen mit Benzidin.

$(P_3O_9)^{---}$. Wird das nach RAISTRICK, HARRIS u. LOWE[6] hergestellte Benzidinreagens (Benzidinhydrochlorid) zu einer Trimetaphosphatlösung gegeben, so tritt nach einigen Sekunden die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags ein. Unter dem Mikroskop lassen sich gut ausgebildete Büschel von nadligen Kristallen beobachten (Abb. 1). Um ein Hydrolyseprodukt der Trimetaphosphorsäure handelt es sich nicht, denn das Papierchromatogramm zeigt nur einen dem Trimetaphosphation zukommenden Fleck. Die äußere Erscheinungsform des Niederschlags ist jedoch vom p_H-Wert des Fällungsmediums abhängig; bei geringeren p_H-Werten bilden sich weniger, aber größere Kristalle. Mit steigendem p_H-Wert hat der Niederschlag einen mehr flockigen Charakter, was sich naturgemäß auf die Brauchbarkeit des Niederschlags für quantitative Bestimmungszwecke auswirken muß.

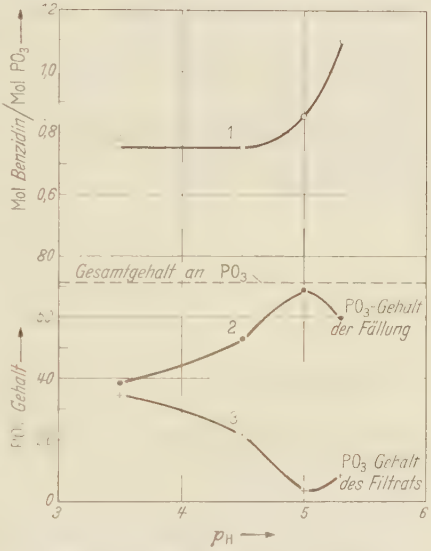


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausfällung des Benzidintrimetaphosphats vom p_H-Wert.

Um einen Überblick über den Fällungsvorgang in quantitativer Hinsicht zu erhalten, wurde folgender Analysenweg eingeschlagen: 1. Fällung der vergleichbar gehaltenen Menge von $(P_3O_9)^{---}$ beim entsprechenden p_H-Wert; 2. Filtration des Niederschlags; 3. Analyse des Niederschlags auf a) Phosphor- und b) Benzidingehalt; 4. Analyse des Filtrats vom Niederschlag auf Phosphor (um über das Ausmaß des nicht zur Fällung gebrachten Trimetaphosphats Klarheit zu bekommen).

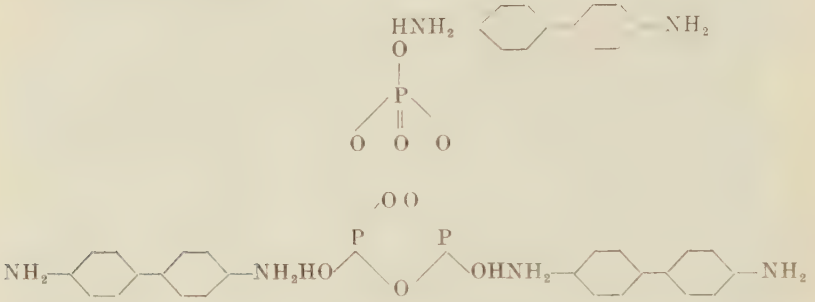
Tabelle 1.

p_H	Vorgegebene Menge PO_3^-	Niedergeschl. Menge PO_3^-	im Filtr. PO_3^-
3,5	77,5	41,9	37,5
4,5	71,3	51,64	21,25
5,0	71,3	68,6	4,0
		68,9	3,0
5,3	71,3	57,5	7,75

Die wesentlichen Beleganalysen sind in der Abb. 2 und Tab. 1 zusammengefaßt. Hieraus ist zu entnehmen, daß eine annähernd quantitative Abscheidung des Trimetaphosphat-Ions nur im verhältnismäßig

eng begrenzten p_H-Bereich um 5 eintritt (Kurve 2), während bei höheren und niederen p_H-Werten die in Lösung verbleibende Phosphatmenge stark ansteigt (Kurve 3).

Bezüglich der Zusammensetzung des Benzidintrimetaphosphatniederschlages ergeben die Analysen bei verschiedenen p_H-Werten wechselnde Verhältniszahlen von PO_3 : Benzidin, wobei besonders ab p_H 4,5 ein starkes Ansteigen des Benzidingehaltes beobachtet wird. Es ist daher nicht möglich, eine definierte Formel für das Benzidintrimetaphosphat anzugeben, da die Verhältnisse PO_3 : Benzidin von 1:0,79 bei p_H 3,5 bis 1:1,1 bei p_H 5,3 variieren. Würde man beim $p_H \sim 5{,}25$, also in einem Gebiet, in dem das Maximum der Fällbarkeit von (P_3O_9) bereits überschritten ist, ein Verhältnis von 1:1 annehmen, würde dies folgendem Formelbild entsprechen:



Daß dieses sperrige Gebilde Tendenz zur verzögerten Kristallisation bzw. zu Abweichungen von der Zusammensetzung nach ganzzahligen Verhältnissen zeigt, ist vorstellbar. Wie sich bei analoger Untersuchung der anderen Phosphattypen herausstellte, ist hier die Ganzzahligkeit der PO_3/Benzidinverhältnisse bei weitem besser erfüllt, eine Tatsache, die wiederum die Abneigung des Trimetaphosphat-Ions zur Bildung eines definiert nach ganzzahligen Verhältnissen zusammengesetzten Benzidinsalzes unterstreicht.

Um über die bemerkenswerte Tatsache, daß das Verhältnis von Base:Säure in einer salzartigen Substanz in so weitgehender Weise variieren kann, Aufklärung zu erhalten, wurden Debye-Aufnahmen von einer ganzen Reihe von Benzidintrimetaphosphatfällungen, die unter variierten Versuchsbedingungen erhalten wurden, herangezogen. Um die Fällungsbedingungen möglichst homogen zu gestalten, wurde die p_H-Erhöhung bei diesen Versuchen nicht durch Zugabe von NaOH, sondern durch Einleiten von Ammoniakgas, das durch Stickstoff weitgehend verdünnt war, erzielt. Ein Vergleich von Debye-Aufnahmen der bei p_H-Werten von 1,5—3,5 hergestellten Fällungen zeigte zwar teilweise ähnliche, aber doch unterschiedliche Liniensysteme. Die bei p_H 4,8 und 5,3 erhaltenen Fällungen zeigten gleiche Debye-Linien, die sich auch nach Umkristallisation aus heißem H_2O nicht änderten. Fällungen bei p_H 1,5 und 2 waren untereinander unterschiedlich, behielten aber nach Umkristallisation ihr Liniensystem bei. Das abweichende Debyeogramm der p_H 3,2-Fällung ging nach Umkristallisation in das der p_H 4,8-Fällung über.

Scheinbar sind an der kristallinen Ausfällung des Benzidintrimetaphosphats mehrere Komponenten beteiligt, von denen diese oder jene in bestimmten p_H-Bereichen vorherrscht und zwischen denen möglicherweise auch noch eine Mischkristallbeziehung besteht. Außerdem kann nicht berücksichtigtes Hydratwasser die Ursache der erwähnten Unterschiede mit beeinflussen. Diese Verhältnisse lassen eine Verwendung des Benzidintrimetaphosphats als Wageform völlig ungeeignet erscheinen. Es wurde daher immer der Phosphor nach Beseitigung des Benzidins und Hydrolyse als PO_4^{---} bestimmt.

$(P_4O_{12})^{----}$. Bei der Fällung des Tetrametaphosphats mit Benzidin ist eine derart ausgeprägte p_H-Abhängigkeit wie beim Trimetaphosphat nicht festzustellen. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, zeichnet sich das anfallende Benzidinsalz der Tetrametaphosphorsäure durch Schwerlöslichkeit bis zu ziemlich niederen p_H-Werten aus.

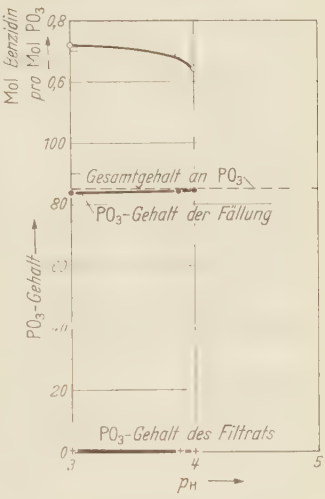
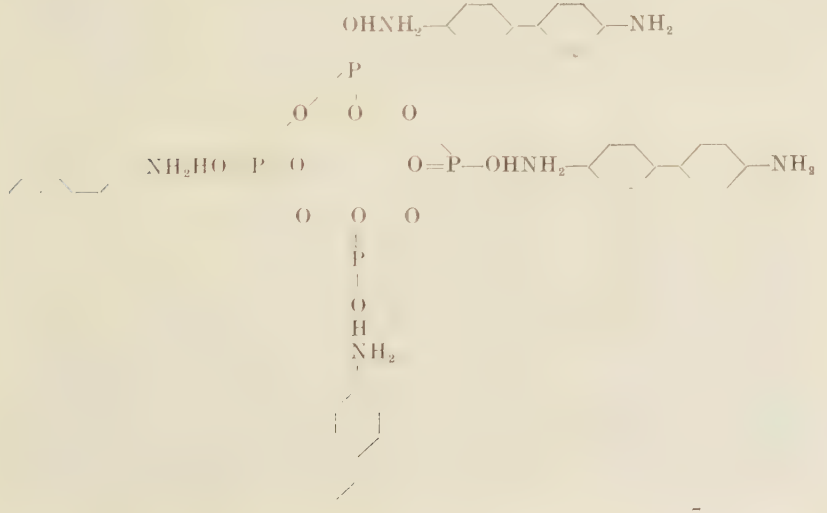


Abb. 3. Fällung von $[P_4O_{12}]^{----}$ mit Benzidinhydrochlorid.

Eine die Brauchbarkeit als analytisches Fällungsreagens beeinträchtigende Löslichkeit liegt hier nicht vor; der Niederschlag setzt sich in sehr feinkörnigem Zustand vom schwach saurem Bereich bis zum p_H-Wert von 3 sehr gut ab, während bei höheren p_H-Werten die überstehende Lösung etwas getrübt erscheint. Die Analyse des Niederschlags ergab das Verhältnis PO_3 : Benzidin wie 1:0,75 oder 4:3, welches mit folgendem Strukturbild (welches zum 4. Teil wiedergegeben ist) im Einklang stände.



Hierzu ist zu bemerken, daß die Tetrametaphosphat-Ionen räumlich tetraedrisch anzunehmen sind.

Fällungserscheinungen bei den übrigen Polyphosphaten.

Wie bei der Fällungsreaktion der Polyphosphatreihe mit Bariumsalzen tritt auch bei den Benzidinfällungen eine Verschiebung des Fällungsbereiches zu niederen p_H-Werten mit steigender Kettenlänge auf, so daß hochkondensiertes Polyphosphat (Grahamsches Salz) von Benzidinhydrochlorid bei p_H-Werten unter 1 auch bei Anwesenheit von Mono-, Di-, Tri- und Trimetaphosphat ausgefällt werden kann[6].

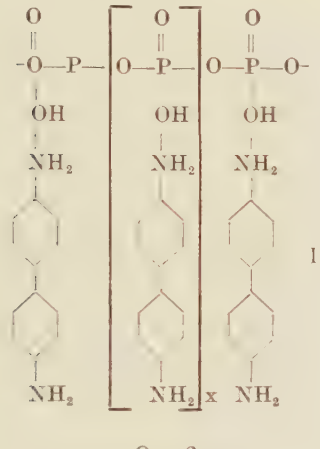
Die analytische Auswertbarkeit der Benzidinfällung bei den anderen Polyphosphaten ist in diesem Zusammenhang von geringerem Interesse, doch sollen über die Zusammensetzung der Niederschläge in bezug auf das Verhältnis von PO_3 (bzw. PO_4) zu Benzidin einige Angaben gemacht werden, da hieraus wiederum Schlüsse auf das Benzidinsalz der Trimetaphosphorsäure gezogen werden können.

Tabelle 2.

Ion	p_H	Verhältnis PO_4 zu Benzidin	Ion	p_H	PO_3/Benzidin
PO_4^{---} . . .	3	1:0,90	$(PO_3)_x^x$ . . .	0,5	1:0,43
	4	1:0,83	Graham	2	*1:0,50*
	5	1:0,86		3	*1:0,50*
	6	1:0,92		4	1:0,57
	6,65	1:0,72		6	1:0,79
$P_2O_7^{4-}$ . . .	4	1:1,6	$(P_3O_9)^{---}$ . .	3,5	1:0,79—0,96
	4,5	*1:1,08*		4,5	1:0,78—0,86
	6	1:1,25		5,0	1:0,84—0,85
				5,3	1:1,10—1,21
$P_3O_{10}^{5-}$ . . .	2,1	1:0,90			
	3	1:0,99	$(P_4O_{12})^{4-}$ . .	3,0	*4:3,04*
	4,5	*1:1,03*		3,8	*4:2,92—3,04*
	5,5	*1:1,01*		4	4:2,88
	6,5	1:1,14			
$P_4O_{13}^{6-}$ . . .	3,5	1:0,93			
	4,5	*1:0,99*			
	5,5	*1:1,03*			
	7,0	1:1,17			
	8,0	1:5,35			

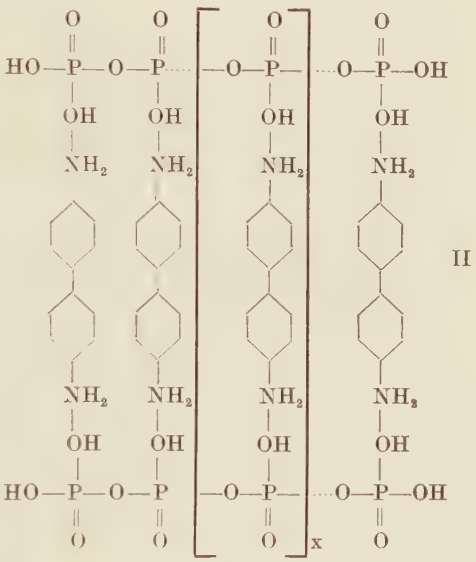
Aus der vergleichenden Übersicht der Tab. 2 kann entnommen werden, daß bei den niederen Polyphosphaten sich in einem bestimmten p_H-Bereich (ungefähr 4,5—5,5) das PO_4/Benzidin-Verhältnis auf einen Wert von 1:1 einstellt, so beim Di-, Tri- und Tetraphosphat. Beim Monophosphatniederschlag liegt offenbar in schwankenden Verhältniszahlen gegenüber den anderen Niederschlägen ein Benzidindefizit vor, während

beim hochpolymeren GRAHAMschen Salz schon in ziemlich stark saurer Lösung eindeutig ein Verhältnis von 1:0,50 vorliegt. Unter diesen Gesichtspunkten kann man sich eine Konstitution vorstellen, wie sie in den Formeln I und II wiedergegeben wird.



x = 0 — 2

I



II

Während bei den Anfangsgliedern der Polyphosphatreihe an ein Phosphoratom ein Benzidinmolekül gebunden ist, wird ein Benzidinmolekül bei den hochpolymeren Metaphosphaten von zwei Phosphatresten beansprucht. Auf die Möglichkeit, daß das Benzidin teilweise monofunktionell, teilweise bifunktionell als Base mit sauer wirkenden Stoffen in Reaktion tritt, wurde kürzlich von HEINZE u. MEUWSEN[5] im Falle des Benzidinsulfimids hingewiesen.

Fällung in Gegenwart von Barium-Ion.

Unter dem Gesichtspunkt, daß man das Benzidin als Trimetaphosphatfällungsreagens in einen Analysengang der kondensierten Phosphate einbauen will, muß die Beeinflussung dieser Fällung durch Ba^{++} besondere Berücksichtigung finden, da alle Phosphate in schwach alkalischer Lösung in Form unlöslicher Bariumsalze niedergeschlagen werden bis auf das Trimetaphosphat-Ion, welches ein unter den üblichen analytischen Bedingungen nicht ausfällendes Bariumsalz bildet (s. u.). Das Trimetaphosphat-Ion, wird also mit einer gewissen Menge überschüssigem Bariumsalz zusammen vorliegen, die sich auf eine Fällungsreaktion des Trimetaphosphat-Anions sicher auswirken wird.

Aus den Daten der Tab. 3 geht die starke Löslichkeitserhöhung des Benzidintrimetaphosphats mit steigender Barium-Ionenkonzentration hervor. Daraus ist die Folgerung zu ziehen, daß man bei Anwendung dieses Fällungsverfahrens für Trimetaphosphat die anderen Phosphate

Tabelle 3.

pH	Vorgegebene Menge PO_3^- mg	Niedergeschlagene Menge PO_3^- mg	im Filtrat	
			PO_3^- mg	Gesamt mg
1 Trim./6 Ba^{++} 5,3	71,3	49,6	20,4	70,0
1 Trim./3 Ba^{++} 5,3	71,6	64,4	9,56	73,9
„	71,6	69,07	3,18	72,2

mit einem möglichst geringen Überschuß an Ba^{++} fällen muß, um die Einwirkung dieses Überschusses auf den Benzidintrimetaphosphatniederschlag möglichst gering zu halten. Durch Zugabe von Äthanol bis zu 30% zur Fällungslösung wurde keine Herabsetzung der im Filtrat verbliebenen PO_3^--Menge erzielt; der Alkoholzusatz ist also nicht zweckmäßig.

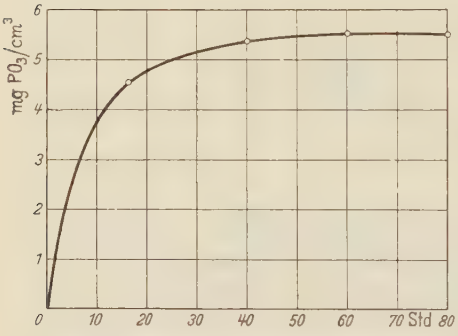


Abb. 4. Löslichkeit von Bariumtrimetaphosphat in Abhängigkeit von der Lösungszeit.

Da die Löslichkeit des Bariumtrimetaphosphats unter dem erwähnten analytischen Gesichtspunkt von Wichtigkeit ist, ein zahlenmäßiger Wert in der Literatur aber scheinbar noch nicht angegeben ist, wurde eine Löslichkeitsbestimmung durchgeführt. Wie häufig bei Trimetaphosphaten, so wurde auch beim Bariumsalz die Beobachtung gemacht, daß sowohl die Kristallisationsgeschwindigkeit als auch die Lösungsgeschwindigkeit auffallend gering sind. Es wurde daher aus $(NaPO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ hergestelltes $Ba_3(PO_3)_6 \cdot 6\,H_2O$ mit Wasser geschüttelt und in der Mutterlauge in Abhängigkeit von der Lösungszeit eine Phosphatbestimmung durchgeführt (Abb. 4). Aus der Kurve ist zu ersehen, daß eine Sättigung an Bariumtrimetaphosphat nach ungefähr 60 Std bei Zimmertemperatur bei einer Konzentration von 5,5 mg PO_3^-/ml eingetreten ist, entsprechend 10,28 g $Ba_3(PO_3)_6$/l oder einer Molarität von 0,0116 m.

Untersuchungen über andere in Betracht zu ziehenden Reagenzien.

Es wurde versucht, durch Übergang vom Benzidinmolekül zum p-Phenylendiamin möglicherweise eine Verbesserung der analytischen Eigenschaften des Trimetaphosphatniederschlages zu erzielen, es zeigte sich aber, daß das Trimetaphosphat ebenso wie das Tetrametaphosphat im Gegensatz zu den anderen Phosphattypen keine Niederschläge bilden.

Weiterhin wurden günstigere analytische Eigenschaften durch Übergang vom Benzidin zum 4-Amino-4′-chlorodiphenyl NH_2 ⟨⟩—⟨⟩ Cl

erhofft, da BELCHER, NUTTEN u. STEPHEN[3] gezeigt haben, daß unter anderen analogen Halogenderivaten besonders die Chloro-Verbindung sich gegenüber dem Benzidin als wesentlich verbessertes Fällungsreagens für die Fällung des Sulfat-Ions erwiesen hat, weil dadurch die Löslichkeit des Niederschlags um eine Zehnerpotenz erniedrigt wird. Ein Übergang zu diesem Reagens im Falle des Trimetaphosphat-Ions ergab jedoch wegen der geringen Eigenlöslichkeit der Verbindung unerwünschte Effekte. Wurde nämlich die salzsaure Reagenslösung (p_H 1—2) von verhältnismäßig geringer Konzentration zu einer trimetaphosphathaltigen Lösung gegeben, so fiel ein Niederschlag, der wohl $(P_3O_9)^{-}$, jedoch zum noch größeren Anteil das 4-Amino-4′-chlorodiphenyl enthielt, welches mit dem Trimetaphosphat gar nicht reagiert hatte, da es vorher durch die Zunahme des p_H-Wertes als unlöslicher Niederschlag ausgefallen war. Es kommt also nur teilweise zur Bildung des Trimetaphosphatsalzes und die Ausfällung desselben ist daher auch bei Zugabe eines verhältnismäßig hohen Reagensüberschusses nicht quantitativ.

R. BELCHER u. D. GIBBONS[2] schlugen einen zweikernigen Kobaltkomplex, das Octa-amino-μ-amino-μ-nitro-dikobalt(III)-nitrat zur quantitativen Fällung von Sulfat-Ionen vor. Der Komplex, der aus dem VORTMANNschen Sulfat über weitere Zwischenstufen dargestellt wurde[8], gab jedoch mit einer Trimetasalzlösung keine schwer löslichen Fällungen, so daß er für den beabsichtigten analytischen Zweck nicht in Frage kommt.

Analysenmethoden.

Die Trimetaphosphatlösungen wurden durch Auflösen des nach THILO und RÄTZ[7] dargestellten $Na_3P_3O_9 \cdot 6\ H_2O$ in Wasser hergestellt. Die $\sim$ 0,002 m Lösung wurde mit 7 ml einer salzsauren Lösung von Benzidin, erhalten durch Auflösen von 20 g Benzidin + 30 ml konz. Salzsäure (37%ig) in 500 ml H_2O und Filtration nach 12 Std[6], versetzt und mit NaOH-Lösung unter Verwendung einer kurz vor der Messung geeichten niederohmigen Glaselektrode und einem p_H-Meter (RFT Typ 158) auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt, wobei die Suspension des Niederschlags dauernd gut gerührt wurde.

Der Niederschlag wurde dann im Jenaer-Glasfrittentiegel G4 filtriert; gewaschen wurde mit möglichst kaltem Wasser, wobei die Filtrate ebenfalls zur Kontrolle des nicht ausgefällten Trimetaphosphats verarbeitet wurden.

Der Niederschlag wurde nunmehr bei 95° C im Trockenschrank bis zur Konstanz getrocknet, worauf eine bestimmte Menge eingewogen und darauf in 60 ml 5%iger Salzsäure in der Wärme gelöst wurde. Zur Bestimmung des Benzidingehaltes wurde nach dem Erkalten mit 50 ml 10%iger Schwefelsäure gefällt und zur Herabsetzung der Löslichkeit des Benzidinsulfats in Eiswasser abgekühlt. Das Benzidinsulfat wird durch einen Glasfrittentiegel filtriert und bei 95° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Filtrat des Benzidinsulfatniederschlags wurde im Meßkolben auf 200 ml aufgefüllt, 10 ml hiervon wurden mit Bariumnitratlösung zur Entfernung der weiterhin störenden Sulfat-Ionen versetzt und das Filtrat seinerseits wurde mit 10 ml konz. Salpetersäure 2 Std lang am Rückflußkühler bis zur restlosen Hydrolyse zum Mono-

phosphat gekocht. Die erhaltene Lösung wurde nun mit einer Lösung von Vanadat-Molybdat versetzt und die entstehende Gelbfärbung der Heteropolysäure nach der sogenannten VM-Methode colorimetrisch mit einem Visomatgerät analytisch ausgewertet[4].

Im Filtrat des ursprünglichen Benzidintrimetaphosphatniederschlages wurde das überschüssige Benzidinreagens mit 10%iger Schwefelsäure ausgefällt und die Sulfat-Ionen, die im Überschuß vorliegen, wurden ihrerseits wieder mit Bariumnitratlösung heiß gefällt. Das erhaltene Filtrat wurde wiederum wie bereits angegeben zur Hydrolyse der Trimetaphosphorsäure unter Zugabe konz. Salpetersäure gekocht und nach der VM-Methode der noch in Lösung verbliebene Phosphatgehalt bestimmt.

Zusammenfassung.

Das Trimetaphosphat-Ion läßt sich mit Benzidinhydrochlorid im p_H-Bereich von 5,0 als Benzidintrimetaphosphat zur Abscheidung bringen, wobei durch die merkliche Löslichkeit jedoch Minuswerte von 5—6% auftreten. Wegen Inkonstanz der Zusammensetzung des Benzidintrimetaphosphats ist eine anschließende Phosphorbestimmung nach Hydrolyse zu PO_4^{---} notwendig. Die Gründe der Sonderstellung vom Benzidintrimetaphosphat gegenüber den Benzidinsalzen der anderen Phosphorsäuren werden dargelegt. Der Einfluß von Bariumsalzen auf die Fällung ist bei niederen Konzentrationen, also kleinem Barium-Ionenüberschuß gering.

Die bei weitem bessere quantitative Fällbarkeit des Tetrametaphosphat-Ions über einen relativ weiten p_H-Bereich wird aufgezeigt.

Herrn Prof. Dr. E. Thilo bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Ebenfalls danke ich Frau Nickisch und Frau Weiss für unermüdliche experimentelle Mitarbeit.

Literatur.

[1] Andress, K. R., u. K. Wüst: Z. anorg. allg. Chem. **237**, 126 (1938). — [2] Belcher, R., and D. Gibbons: J. chem. Soc. **1952**, 4216. — [3] Belcher, R., A. J. Nutten and W. I. Stephen: J. chem. Soc. **1953**, 1334; vgl. diese Z. **142**, 74 (1954). — [4] Gericke, S., u. B. Kurmies: Diese Z. **137**, 15 (1953). — [5] Heinze, G., u. A. Meuwsen: Z. anorg. allg. Chem. **275**, 51 (1954). — [6] Raistrick, B., F. J. Harris and E. J. Lowe: Analyst (London) **76**, 230 (1951); vgl. diese Z. **135**, 376 (1952). — [7] Thilo, E., u. R. Rätz: Z. anorg. allg. Chem. **258**, 43 (1949). — [8] Werner, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4610 (1907).

Dr. H. Hecht, Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Greifswald.

Zur jodometrischen Arsenbestimmung in arsenorganischen Verbindungen mit Centigramm-Einwaagen.

(Mit einer Notiz zur Kenntnis der Phenylarsonsäure.)

Von

G. Bähr, Herbert Bieling und Karl-Heinz Thiele.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. April 1954.)

Vorbemerkungen.

Im Rahmen unserer koordinationschemischen Untersuchungen tauchte die Frage nach einem zuverlässigen Bestimmungsverfahren für Arsen in schwerflüchtigen arsenorganischen Verbindungen auf, das zu seiner Durchführung möglichst wenig Aufwand an Material, Zeit und Zubehör erfordern, dabei aber hinreichend genau und vor allem auch im Reihenversuch bequem ausführbar sein sollte. Die meisten der bisher vorgeschlagenen Mineralisierungsverfahren für arsenorganische Verbindungen, deren Kohlenstoff-Arsenbindung gegen chemische Einflüsse bekanntlich sehr stabil ist, konnten uns nicht befriedigen. Die von Wurzschmitt[6] modifizierte und hochentwickelte Aufschlußmethode mittels Natriumperoxyd nach dem Vorgange von Pringsheim ist im Prinzip durchaus auf die uns interessierenden Fälle anwendbar, erfordert indessen bei der Durchführung von Parallelbestimmungen ein uns nicht zu Gebote stehendes apparatives Zubehör. Das in der Literatur sehr hervorgehobene Verfahren nach Lieb u. Wintersteiner[2] (Mineralisierung mittels konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure) können wir nach unseren Erfahrungen in der von seinen Autoren angegebenen Ausführungsform nicht als allgemein anwendbar und zuverlässig ansprechen, weil der Aufschluß bei resistenteren arsenorganischen Verbindungen vielfach nicht quantitativ verläuft. Wir stellten in solchen Fällen (z. B. bei Triphenylarsin, Arsenobenzol) fest, daß die von Wintersteiner[5] angegebenen Kriterien für beendeten Aufschluß nicht hinreichend sind, und in der Lösung noch nicht völlig abgebaute, gegen weitere Oxydation offenbar recht widerstandsfähige Nitroverbindungen vorhanden sind. Von einem allgemein anwendbaren, zuverlässigen Aufschlußmittel ist aber zu verlangen, daß es alle organische Substanz *rasch* und *restlos* verbrennt; ein solches Mineralisierungsmittel ist die freie Übermangansäure bzw. ihr erstes Zerfallsprodukt, das Mangan(VII)-oxyd,

dessen äußerst kräftige Oxydationswirkung kürzlich auch in der grundlegenden Arbeit über diese Verbindung von Glemser u. Schröder[1] besonders hervorgehoben wurde. Zum Aufschluß arsenorganischer Verbindungen wurde Permanganat in konzentriertschwefelsaurer Lösung zuerst angewandt von Rupp u. Lehmann[4], allerdings nur auf einige wenige pharmazeutische Präparate im Makromaßstab und ohne eingehendere methodische Durcharbeitung. Wir sehen den Vorteil dieses Verfahrens darin, daß erst nach restloser Auflösung der arsenorganischen Substanz in der konzentrierten Schwefelsäure Zusatz des Oxydationsmittels erfolgt, so daß es seinen Sauerstoff in *homogener Phase* auf die Einwaage übertragen kann. An verschiedenen, sorgfältig gereinigten anorganischen und organischen Arsenverbindungen von uns vorgenommene Arsenbestimmungen gaben den Arsengehalt der Einwaage mit einer durchschnittlichen Abweichung von $\pm$ 0,1% des berechneten Wertes wieder, wobei wir Einwaagen zwischen etwa 5 und etwa 30 mg mit Arsengehalten zwischen etwa 25 und 75% wählten. Wir sind der Ansicht, daß dieses Verfahren unter Berücksichtigung der Zuverlässigkeit der Aufschlußmethode für viele Zwecke ausreicht. Die von Wintersteiner hinsichtlich der jodometrischen Halbmikrobestimmung des als freie Arsensäure vorliegenden Arsens gemachten Angaben können wir mit unwesentlichen Einschränkungen bestätigen, so daß auch bezüglich Diskussion und Ausschaltung der *hierbei* auftretenden Fehlerquellen auf die angezogene Arbeit[5] verwiesen werden kann. Unerläßlich ist, wie schon Wintersteiner bemerkt, eine genaue *Blindwertbestimmung* vor jeder Analysenserie — wir stellten fest, wie der Blindverbrauch an Thiosulfatlösung* von der *Wartezeit*, der Zeit, die zwischen Zugabe von Alkalijodid zur Arsensäurelösung und Titration des ausgeschiedenen Jodes verstreicht, abhängt. Nach rund 20 min hat dieser Blindwert seinen praktisch konstanten Endwert erreicht (s. w. unten).

Durchführung der Arsenbestimmung.

A) Einwaage. Mit Rücksicht auf die Ablesegenauigkeit bei der Titration wird die Einwaage vorteilhaft so bemessen, daß die verbrauchten Mengen der benutzten 0,01 n Thiosulfatlösung möglichst nicht unter 10 ml liegen. Zur Orientierung gibt die folgende Tab. 1 an, welche Einwaagen in Abhängigkeit vom Arsengehalt der Probe beispielsweise einen Verbrauch von genau 11,00 ml 0,01 n Thiosulfatlösung erfordern:

Tabelle 1. *Zu wählende Einwaage in Abhängigkeit vom Arsengehalt der Probe bei Verbrauch von 11,00 ml 0,01 n Thiosulfatlösung.*

As-Gehalt der Probe (%)	20	30	40	50	60	70	80
Einwaage (mg)	20,60	13,73	10,30	8,24	$6{,}86_7$	$5{,}88_6$	5,15

* Der Blindverbrauch ergibt sich aus der Einschleppung von Spuren jodausscheidender Oxydanzien durch die Reagenzien. Es ist sicherer, den Blindwert zu bestimmen, als ihn durch zeitraubende Vorbehandlung der zur Analyse benutzten Chemikalien auszuschalten.

B) Aufschluß. Der Aufschluß der Einwaage erfolgt in 50 ml-KJELDAHL-Kölbchen mit Normalschliff, die für Reihenuntersuchungen in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise an eine gemeinsame Abzugsleitung mittels Schliffkniestücken angeschlossen und durch Gasbrenner regelbar beheizt werden können. Die Absaugleitung trägt am einen Ende einen Hahn mit weitgebohrtem Küken (in Abb. 1 ganz rechts), um das Abführen der Dämpfe bei laufender Absaugpumpe wahlweise im Luftstrom oder bei Unterdruck zu ermöglichen. Es ist zweckmäßig, die kurzen (Vakuum-)Schlauchverbindungen zu paraffinieren und zwischen Wasserstrahlpumpe und Aufschlußaggregat eine Waschflasche mit 3%igem H_2O_2 (zur SO_2-Absorption) einzuschalten. Ferner empfiehlt sich die Aufstellung der Einrichtung unter einem Abzuge.

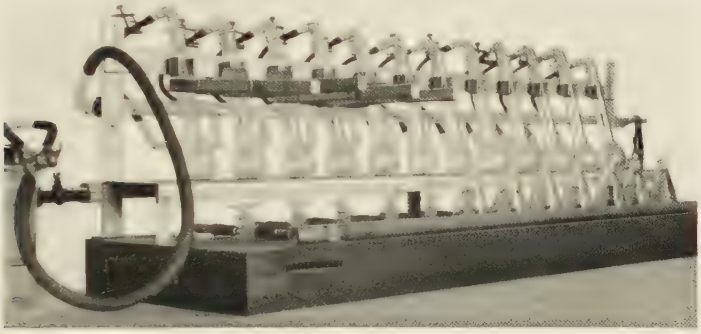


Abb. 1. Einrichtung zum Aufschluß arsenorganischer Verbindungen im Reihenversuch.

Nach dem Beschicken des Aufschlußkölbchens mit der Einwaage (Differenzwägung des Wägeschweinchens) spült man den Kolbenhals mit etwa 1 ml konz. Schwefelsäure und läßt etwa 5 min lang stehen. In der Regel ist die Einwaage dann gelöst, andernfalls erwärmt man *sehr gelinde.* Alle von uns untersuchten Substanzen lösten sich bei dieser Behandlung alsbald völlig in der Schwefelsäure auf. Nach dem Erkalten gibt man vorsichtig eine kleine Spatelspitze voll feinstgepulvertem, analysenreinem Kaliumpermanganat zu, schüttelt leicht um, erwärmt *ganz milde* und setzt das Zufügen kleiner Mengen Permanganat sorgsam fort, bis die schmutziggrüne Farbe der Lösung verschwindet und ausgeschiedenes MnO_2 nicht mehr in Lösung geht*. Nach beendetem Aufschluß pipettiert man vorsichtig 2 ml Wasser längs des Kolbenhalses ein, gibt 2—3 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd** zu und erhitzt, bis das MnO_2 restlos in Lösung gegangen und eine wasserklare Lösung entstanden ist. Sollte noch keine klare Lösung zu erzielen sein, so wird bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln abgeraucht und die Aufschlußoperation wiederholt***. Bei normal verlaufenem Aufschluß wird nun bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln abgeraucht, nach dem Erkalten mit 1 ml Wasser versetzt und das Abrauchen zur restlosen Zerstörung von H_2O_2 und Peroxyschwefelsäure noch dreimal wiederholt. Man setzt schließlich nochmals 1 ml Wasser zu und überführt die abgekühlte

* Wird das Permanganat zu rasch oder in zu großen Anteilen zugesetzt, so kann die Umsetzung unter *Feuererscheinung* eintreten, selbst in solchen Fällen konnten wir nie feststellen, daß Analysengut durch Verspritzen verlorengegangen wäre.

** Anwendung von Oxalsäure erwies sich als nicht zweckmäßig.

*** Einzig der Aufschluß von *Kakodylsäure* erforderte mehr Permanganat und Säurezusatz, vgl. das Folgende im Text.

Lösung quantitativ in ein 100 ml-Jodzahlkölbchen; zum Nachspülen verwendet man 2mal je 2,5 ml luft- und chlorfreie konzentrierte Salzsäure und vermeidet sorgfältig, daß Flüssigkeit an den Schliff des Jodzahlkölbchens gelangt.

Kakodylsäure erfordert wegen ihrer besonders großen Oxydationsbeständigkeit energischere Maßnahmen: Der Aufschluß der üblichen Centigrammengen wird mit 3 ml konz. Schwefelsäure und etwa der dreifachen, sonst üblichen Permanganatmenge vorgenommen. Nach dreimaligem Abrauchen ist die Probe vollkommen zu Arsensäure mineralisiert — der gesteigerte Einsatz von Aufschlußmitteln erfordert hier eine besondere Blindwertbestimmung.

Bei manchen Aufschlüssen kommt es vor, daß nach dem Abkühlen des Kölbchens Kaliumsulfat und -arsenat auskristallisieren. Man bringt das Kristallisat durch Zugabe von wenig (etwa 1 ml) Wasser in Lösung und spült dreimal mit der konzentrierten Salzsäure nach.

C) Jodometrische Bestimmung der Arsensäure. Vor der eigentlichen Arsenbestimmung ist eine *Blindwertbestimmung* durchzuführen. Es zeigte sich, daß der Blindverbrauch an Thiosulfat bei den oben angegebenen Mengen an Aufschlußmittel und bei Berücksichtigung der *Wartezeit* praktisch konstant ausfällt; eine neue Blindwertbestimmung macht sich also nur nötig, wenn die verwendeten Aufschlußmittel und Hilfsstoffe in abweichender Menge und Beschaffenheit eingesetzt werden.

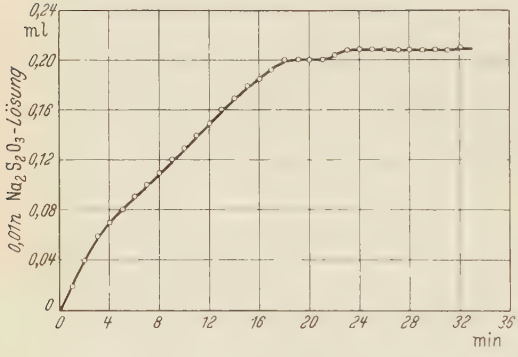


Abb. 2.
Abhängigkeit des Blindwertes von der Wartezeit.

Durchführung der Blindwertbestimmung. Man fügt zu 1 ml konz. Schwefelsäure im Kjeldahl-Kölbchen zwei Spatelspitzen (wie beim Aufschluß) voll Permanganat und verfährt im übrigen genau wie im Falle eines Aufschlusses. Ist die Lösung schließlich in das Jodzahlkölbchen übergeführt, so gibt man 2 ml frisch bereitete, 4%ige Kaliumjodidlösung zu, läßt im Dunkeln stehen und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung.

Die sich so ergebenden Blindwerte in Abhängigkeit von der Wartezeit zeigt Abb. 2. Man erkennt, daß der Blindverbrauch nach 20 min Wartezeit praktisch seinen Endwert erreicht hat (in unseren Fällen 0.20 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung). Dieser Blindwert ist von der bei der Analyse verbrauchten Menge an 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung abzuziehen. Seine Bestimmung macht das Ergebnis der Analyse von der Anwesenheit etwaiger Spuren Arsen oder jodausscheidender Begleitstoffe in den Reagenzien unabhängig. Der Blindwert ist also von der Beschaffenheit und Menge der zur Analyse verwendeten Chemikalien abhängig und bei gleichbleibendem Einsatz gleicher Mengen innerhalb der methodischen Ungenauigkeitsgrenzen als konstant anzusehen.

Durchführung der Arsensäurebestimmung.

Zu der nach dem Aufschluß erhaltenen Arsensäurelösung fügt man 2 ml frisch bereitete 4%ige Kaliumjodidlösung, schüttelt leicht um, läßt 20 min lang im Dunkeln stehen und titriert dann mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung aus einer Mikrobürette* unter Zusatz von 6 Tropfen 1%iger Stärkelösung gegen Ende der Titration. Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Mengen erübrigt sich ein Verdünnen vor der Stärkezugabe, da die günstige Säurekonzentration der Lösung bereits erreicht ist. 1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zeigt 0,3745 mg As an. Mit Hilfe der in Abb. 1 (S. 105) dargestellten Einrichtung lassen sich ohne besondere Mühe gleichzeitig 12 Proben aufschließen; zur vollständigen Durchführung von 12 Arsenbestimmungen (einschließlich Einwaage und Titration) benötigt ein Analytiker etwa 8 Std.

Beleganalysen.

Wir erprobten das Verfahren in der oben beschriebenen Ausführungsform zunächst an einfachen anorganischen Arsenverbindungen, weiterhin an einer Reihe arsenorganischer Verbindungen verschiedenster Konstitution. Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Analysenergebnisse lassen außer zufriedenstellender Genauigkeit die Reproduzierbarkeit auch bei unterschiedlichen Einwaagen erkennen.

Tabelle 2. *Anorganische Arsenverbindungen.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	verbr. ml* 0,01n Thios.	% As gef.	% As ber.	Differenz in % des Sollwertes
1.	*Arsen(III)-oxyd.* Proben	5,43	10,98	75,74	75,73	+ 0,01
	nach dem Umkrist. 2mal	8,17	16,52	75,73	„	± 0,00
	sublimiert.	13,95	28,20	75,72	„	— 0,01
	a) gröberes Sublimat	5,90	11,93	75,73	„	± 0,00
2.	*Arsen(III)-oxyd*, gereinigt	6,31	12,76	75,74	„	+ 0,01
	wie unter 1.	6,65	13,44	75,70	„	— 0,04
	b) feineres Sublimat	5,16	10,43	75,78	„	+ 0,07
		7,15	14,46	75,75	„	+ 0,03
3.	*Natriumpyroarsenat*	13,17	14,90	42,37	42,34	+ 0,07
	erhalten durch Glühen	9,99	11,30	42,36	„	+ 0,05
	von $Na_2HAsO_4 \cdot aq$	8,21	9,29	42,38	„	+ 0,09
		9,75	11,04	42,41	„	+ 0,16

* Der Blindverbrauch ist bei allen folgenden Thiosulfatverbrauchsangaben bereits in Abzug gebracht.

Ein Vergleich der berechneten Werte mit den gefundenen zeigt, daß diese offenbar noch mit einem gemeinsamen Fehler behaftet sind, denn Überwerte kommen merklich häufiger vor als Unterwerte. Da die Titrationen nicht unter Luftabschluß durchgeführt wurden, ist die Möglichkeit einer geringfügigen Einwirkung des Luftsauerstoffes nicht von der Hand zu weisen.

* Zur Durchführung unserer Bestimmungen benutzten wir ausschließlich amtlich geeichte Meßgeräte.

Tabelle 3. *Verbindungen mit Arsen am aliphatischen Kohlenstoff.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	verbr. ml* 0,01n Thios.	% As gef.	% As ber.	Differenz in % des Sollwertes
4.	*Isoamylarsonsäure*	32,01	32,68	38,24	38,21	+ 0,08
	12 Std unterhalb 100°	16,26	16,60	38,24	„	+ 0,08
	getrocknet	15,60	15,92	38,22	„	+ 0,03
		11,49	11,73	38,24	„	+ 0,08
5.	*Kakodylsäure*	9,05	13,12	54,30	54,29	+ 0,02
	mehrfach aus abs. Alkohol	9,50	13,77	54,30	„	+ 0,02
	umkrist.	9,31	13,49	54,28	„	— 0,02
		8,84	12,81	54,28	„	— 0,02
		9,72	14,09	54,30	„	+ 0,02
6.	*Benzylarsonsäure*	15,45	14,31	34,69	34,67	+ 0,06
	Vorbehandlung wie bei	9,80	9,08	34,70	„	+ 0,09
	Nr. 7.	12,21	11,32	34,73	„	+ 0,17
		10,32	9,66	34,70	„	+ 0,09

Tabelle 4. *Verbindungen mit Arsen am aromatischen Kohlenstoff.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	verbr. ml* 0,01n Thios.	% As gef.	% As ber.	Differenz in % des Sollwertes
7.	*Phenylarsonsäure*, 4mal	30,60	30,28	37,06	37,08	— 0,05
	umkrist., bei niederer	14,17	14,03	37,08	„	± 0,00
	Temp. getrocknet (vgl.	25,03	24,75	37,04	„	— 0,11
	w. u.)	14,21	14,08	37,11	„	+ 0,08
8.	*Arsanilsäure*, mehrmals	6,25	5,76	34,52	34,52	± 0,00
	umgefällt, getrocknet wie	13,70	12,62	34,50	„	— 0,06
	Nr. 7.	12,09	11,14	34,51	„	— 0,03
		11,60	10,69	34,52	„	± 0,00
9.	*p-N-Acetylaminophenyl-*	10,96	8,46	28,91	28,92	— 0,03
	arsonsäure, mehrmals um-	8,76	6,91	28,93	„	+ 0,03
	gefällt, getrocknet wie	11,64	9,00	28,96	„	+ 0,14
	Nr. 7.					
10.	*p-Nitrophenylarsonsäure*	16,67	13,51	30,35	30,32	+ 0,10
	Vorbehandlung wie bei	14,84	12,03	30,36	„	+ 0,13
	Nr. 7.	14,43	11,69	30,34	„	+ 0,07
11.	*o-Tolylarsonsäure*	15,49	14,35	34,70	34,67	+ 0,09
	Vorbehandlung wie bei	19,66	18,22	34,71	„	+ 0,11
	Nr. 7.	14,69	13,62	34,72	„	+ 0,14
		12,65	11,72	34,70	„	+ 0,09
12.	*p-Tolylarsin***	16,01	19,07	44,61	44,58	+ 0,07
	Vacuumdest., Einwaage	11,80	14,07	44,66	„	+ 0,18
	geschmolz.	28,15	33,50	44,57	„	— 0,02
13.	*Triphenylarsin*	9,38	6,12	24,44	24,46	— 0,08
	6mal umkrist., Vacuum-	10,16	6,64	24,48	„	+ 0,08
	dest., erneut umkrist.	7,35	4,80	24,46	„	± 0,00
		11,60	7,58	24,47	„	+ 0,04
14.	*Arsenobenzol*	21,53	28,32	49,27	49,28	— 0,02
	mehrfach aus reinstem	7,39	9,73	49,33	„	+ 0,10
	Benzol umkristall.	12,06	15,87	49,29	„	+ 0,02

* Der Blindverbrauch ist bei allen folgenden Thiosulfatverbrauchsangaben bereits in Abzug gebracht.

** Einwaage unter CO_2 als Schutzgas.

Notiz zur Kenntnis der Phenylarsonsäure.

Bei Arsenbestimmungen an den verschiedensten arsenorganischen Verbindungen beobachteten wir nur in seltenen Fällen Abweichungen vom berechneten Arsengehalt um mehr als 0,1%. Um so mehr fiel auf, daß auch an weitgehend gereinigter *Phenylarsonsäure* durchgeführte Arsenbestimmungen regelmäßig Überwerte von 0,3—0,5% (statt 37,08% As wurden z. B. 37,21%, 37,25%, 37,23% gefunden) ergaben, die nicht in der Analysenmethode begründet sein konnten, sondern andere Ursachen haben mußten. Auch durch fortgesetztes Umkristallisieren war die Unstimmigkeit nicht zu beheben. Die Säure war nach dem Umkristallisieren und Absaugen mit Alkohol gewaschen und anschließend noch einige Minuten im Trockenschrank bei 120—130° C getrocknet worden. Nach früheren Angaben[3] können Arylarsonsäuren *beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt* ein Mol Wasser verlieren und sollen dabei in monomere Anhydride übergehen, z. B.:

$$C_6H_5AsO(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_5AsO_2 + H_2O.$$

Nach unseren analytischen Befunden schien die Phenylarsonsäure indessen schon bei Temperaturen wesentlich unter dem Schmelzpunkt (F. 158—160° C) teilweise anhydrisiert worden zu sein. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, trockneten wir hochgereinigte Phenylarsonsäure nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther bei Zimmertemperatur und bestimmten den Arsengehalt.

	% As	
	ber.	gefunden
Phenylarsonsäure	37,08	37,09; 37,08

Proben so vorbehandelter Phenylarsonsäure wurden nun im Trockenschrank auf 130° C erhitzt und von Zeit zu Zeit auf ihre Gewichtsabnahme geprüft. Das Ergebnis zeigt Tab. 5.

Tabelle 5. *Gewichtsabnahme der Phenylarsonsäure bei 130° C.*

	0 (Einwaage)	Gewicht (mg) nach Min.				% Gewichtsverlust
		60	120	180	300	
Probe A.	621,4	594,7	567,9	566,8	565,8	8,95
Probe B.	449,1	433,7	416,0	409,2	408,8	8,97

Probe A zeigte nach weiterem 2stündigem Erhitzen auf 150° C keine Gewichtsabnahme mehr. Arsenbestimmungen an dem weiß-schuppigen Abbaurückstand ergaben 41,12 bzw. 41,11% As. Für die Abspaltung von einem Mol Wasser aus einem Mol Phenylarsonsäure errechnet sich ein Gewichtsverlust von 8,92%; der Arsengehalt eines Anhydrides $C_6H_5AsO_2$ berechnet sich zu 40,71%. Um nun festzustellen, ob das Entwässerungsprodukt rückläufig Wasser aufzunehmen imstande sei,

brachten wir es (verwendet wurde Probe B, Tab. 5) zusammen mit einer Schale voll Wasser in ein geschlossenes Gefäß bei Zimmertemperatur und verfolgten seine Gewichtsänderung:

Tabelle 6. *Wasseraufnahme des Entwässerungsproduktes der Phenylarsonsäure.*

	Gewicht der Probe nach Stunden				
	0 (Einwaage)	12	19	25	48
Probe B (mg)	408,8	418,5	445,6	448,0	449,1

Wie ein Vergleich der Werte von Tab. 6 mit denen für Probe B aus Tab. 5 (S. 109) zeigt, nimmt das Entwässerungsprodukt in der Tat genau die ursprünglich von der Säure abgegebene Wassermenge wieder auf, allerdings erst nach erheblich längerer Zeit. Eine weitere Probe von 776,5 mg Phenylarsonsäure, die 3 Std lang auf 180° C erhitzt wurde, zeigte eine Gewichtsabnahme auf 706,5 mg, also um 9,01%; die Arsenbestimmung des Rückstandes ergab in 3 Analysen übereinstimmend 40,96% As. Auch dieser Rückstand nahm wieder Wasser auf, doch ungleich langsamer — während die bei 130° C entwässerte Probe nach 24 Std bereits wieder 97,2% des abgegebenen Wassers aufgenommen hatte, betrug die Wasseraufnahme der höher erhitzten Probe nach dieser Zeit erst 51,4% der abgegebenen Wassermenge, wahrscheinlich infolge Verkleinerung der wirksamen Oberfläche im Verlaufe des Sinterungsprozesses während der Wasserabgabe. Noch nicht zu deuten sind zur Zeit die Überwerte einerseits an abgespaltenem „Wasser" (gef. 8,97%, 8,95%, 9,01% — ber. 8,92%), andererseits an Arsen im Rückstand (gef. 40,96%, 41,11% — ber. 40,71%); doch ist wenigstens der Größenordnung nach die *reversible Abspaltung von 1 Mol H_2O aus 1 Mol Phenylarsonsäure bei Temperaturen gegen 30° C unterhalb ihres Schmelzpunktes* sichergestellt und damit eine Erklärung gefunden für die zu hoch erhaltenen Arsenwerte bei der Analyse von Phenylarsonsäure, die bei höherer Temperatur getrocknet worden war. Ähnliche Verhältnisse sind wohl prinzipiell auch bei anderen Arsonsäuren in Betracht zu ziehen.

Zum Aufschlußverfahren nach Wintersteiner *u. Mitarb.*

Wie bereits eingangs erwähnt, versagt die Mineralisierung arsenorganischer Verbindungen mit Schwefelsäure/Salpetersäure in zahlreichen Fällen (Arsenobenzol, Kakodylsäure, Triphenylarsin). Wird die arsenaromatische Substanz nach der Vorschrift von Wintersteiner bis zum Auftreten weißer SO_3-Schwaden (zum Teil mehrmals) abgeraucht, so läßt sich vielfach feststellen, daß bei anschließendem *stärkeren* und *längeren* Erhitzen plötzlich braune Dämpfe von Stickoxyden auftreten. Speziell bei der Mineralisierung von Arsenobenzol stellten wir in über 30 Ansätzen fest, daß, wenn bei Unterdruck erhitzt wird, zunächst weiße SO_3-Schwaden auftraten, die sich bei fortgesetztem, viel stärkerem Erhitzen gelblich färben. Läßt man jetzt Luft zutreten, so tritt augenblicklich tiefe Braunfärbung durch NO_2 auf. Danach ist also beim Auftreten weißer SO_3-Schwaden, auch wenn die Lösung wasserklar erscheint, noch keine restlose Oxydation der organischen Anteile erfolgt.

Um uns gewisser hiervon zu überzeugen, vereinigten wir gegen 20 Versuchsansätze (mit Einwaagen von je 9–12 mg), die genau nach WINTERSTEINER aufgeschlossen worden waren. Wir brachten nach dem Abkühlen zur Reduktion der vermutlich vorliegenden Nitroverbindungen etwas reinstes Zinn in die verdünnte Lösung und filtrierten sie nach einigen Stunden durch ein Glasfilter. Nach dem Abkühlen auf 3° C tropften wir Natriumnitritlösung zu, zerstörten nach einiger Zeit überschüssige salpetrige Säure mittels Harnstoff und stellten bei anschließender Umsetzung mit alkalischer β-Naphthollösung die Bildung von Azofarbstoff in deutlichen, abfiltrierbaren Mengen fest.

Es ist auch darauf hinzuweisen, daß die von WINTERSTEINER gewählte Art der Fehlerangabe (vgl. [5], S. 166, 167) ein unzutreffendes Bild hinsichtlich der Genauigkeit des Verfahrens gibt. Wurden z. B. statt 33,63% As nur 33,27% As gefunden, so gibt er einen Fehler von −0,36% an, während doch der prozentuale Fehler in diesem Falle −1,07% beträgt, d. h. 1,07% des eingebrachten Arsens nicht erfaßt sind.

Schlußbemerkung.

Die im vorstehenden mitgeteilte Analysenmethode beabsichtigen wir auf halogenhaltige arsenorganische Verbindungen, auf organische Verbindungen des Antimons, und, soweit der Aufschluß in Frage kommt, auf solche des Phosphors auszudehnen.

Zusammenfassung.

Die bereits früher[4] auf einige spezielle Präparate angewandte Methode des Aufschlusses arsenorganischer Verbindungen mit zerfallender Übermangansäure (bzw. Mangan(VII)-oxyd) in homogen-schwefelsaurer Lösung und anschließender jodometrischer Bestimmung der Arsensäure wird zu einem im Reihenversuch anwendbaren, zuverlässigen Halbmikro-Arsenbestimmungsverfahren ausgearbeitet und an einer Anzahl sorgfältig gereinigter arsenorganischer Verbindungen erprobt. Ungenauigkeitsgrenzen: ± 0,1% des theoretischen Arsenprozentgehaltes bei Einwaagen von 5–30 mg. Es wird festgestellt, daß Phenylarsonsäure schon weit unterhalb ihres Schmelzpunktes völlig reversibel Wasser abspaltet (größenordnungsmäßig 1 Mol H_2O je Mol Säure). – Bemerkungen zum Aufschlußverfahren nach WINTERSTEINER.

Literatur.

[1] GLEMSER, O., u. H. SCHRÖDER: Z. anorg. allg. Chem. **271**, 293 (1953). — [2] LIEB, H., u. O. WINTERSTEINER: Mikrochemie **2**, 78 (1924). – [3] MICHAELIS, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 626 (1877). – LA COSTE, W., u. A. MICHAELIS: Liebigs Ann. Chem. **201**, 205 (1880). – Vgl. KRAUSE, E., u. A. VON GROSSE: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, S. 528 (1937). — [4] RUPP, E., u. F. LEHMANN: Apotheker-Ztg. **1911**, Nr. 21. – [5] WINTERSTEINER, O. (mit H. HAMEL): Mikrochemie **4**, 155 (1926). — [6] WURZSCHMITT, B., u. N. ZIMMERMANN: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 (1950); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951); WURZSCHMITT, B.: Chemiker-Ztg. **74**, 356 (1950).

Prof. Dr. G. BÄHR, Greifswald, Soldtmannstr. 16.

Aus dem chemischen Laboratorium Osakeyhtiö Vuoksenniska Aktiebolag, Imatra (Finnland).

Die colorimetrische Bestimmung von Titan mit Sulfosalicylsäure im Roheisen und Stahl.

Von

KALEVI SAARNI und SEIJA SUIKKANEN.

(Eingegangen am 13. Mai 1954.)

Wir haben gefunden, daß das colorimetrische Bestimmungsverfahren von Titan nach ZIEGLER und GLEMSER[3] in der Analyse von Roheisen und Stahl sehr gut anwendbar ist. Doch muß man zuerst die Hauptmenge Eisen (bzw. Chrom und Nickel in legierten Stählen) durch Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode abtrennen. In unlegierten Stählen ist auch die Ätherтrennung gut brauchbar. Wir haben die beiden Trennungsmethoden geprüft. Die Elektrolyse ist bei uns nach MORSING[2] und die Ätherтrennung nach dem Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium[1] durchgeführt worden. Im ersten Falle war das Volumen der gefärbten Lösung 200 ml, im zweiten Falle 100 ml. Wenn zu viel Eisen in der Lösung bleibt, wird der Neutralisierungspunkt mit Ammoniak undeutlich. Andere Schwierigkeiten bestehen nicht; die Resultate sind vorzüglich, wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist. Im Standardstahl Nr. 170 wurde das Eisen mit Äther, in allen anderen Proben elektrolytisch abgetrennt. Eine Analyse dauert etwa 2 Std und der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt $\pm$ 0,03 mg.

Tabelle 1. *Ergebnisse der absorptiometrischen Titanbestimmungen.*

Standard Nr.	Ti %	Einwaage mg	Gehalt mg Ti	Gefunden mg Ti 1 cm Küvette	Fehler in mg	Gefunden mg Ti 2 cm Küvette	Fehler in mg
U 5 g	0,066	500	0,33	0,31	— 0,02	0,32	— 0,01
B 206	0,16	200	0,32	0,30	— 0,02	0,34	+ 0,02
B 206	0,16	300	0,48	0,51	+ 0,03	0,50	+ 0,02
B 235	0,62	100	0,62	0,62	± 0,00	0,60	— 0,02
B 235	0,62	200	1,24	1,28	+ 0,04	1,23	— 0,01
B 236/1	0,065	1000	0,65	0,64	— 0,01	0,67	+ 0,02
U 169	0,108	1000	1,08	1,02	— 0,06	1,03	— 0,05
U 169	0,108	2000	2,16	2,12	— 0,04	2,13	— 0,03
U 170	0,23	100	0,23	0,23	± 0,00	0,24	+ 0,01
U 170	0,23	200	0,46	0,45	— 0,01	0,47	+ 0,01
U 170	0,23	300	0,69	0,67	— 0,02	0,71	+ 0,02

B British Chemical Standards.

U U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington.

Literatur.

[1] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2, S. 507. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m.b.H. 1941. — [2] Morsing: Jernkontorets Annaler **121**, 143 (1937). — [3] Ziegler, M., u. O. Glemser: Diese Z. **139**, 92 (1953).

Phil. Mag. Kalevi Saarni, Eisenhütte B104, Imatrankoski, Finnland.

Aus dem physikalischen Institut der Pharmazeut. Fak. — Universität Belgrad.

Die Fluorescenz des Chinolins in sauren Lösungen.

Von

S. Šljivić.

(Eingegangen am 23. April 1954.)

Während die Fluorescenz mehrerer Chinolinderivate schon seit langem bekannt und untersucht ist, fehlen über die Fluorescenz von Chinolin selbst und insbesondere von Chinolinlösungen und den Chinolinsalzen die Angaben fast vollständig. Nur in einer Arbeit von Ley und Engelhardt[1] die viele organische Verbindungen untersucht haben, wird erwähnt, daß das Chinolin fluoresciert und daß diese Fluorescenz in Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure stark abnimmt. Die relativen Intensitäten der Fluorescenz des reinen Chinolins und des Chinolins in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wurden als 13:1 geschätzt.

Man kann leicht feststellen, daß das Chinolin in sauren Lösungen meist stark fluoresciert, unabhängig davon, ob zum Ansäuern eine organische oder anorganische Säure angewendet wurde. Selbst in Lösungen schwacher Säuren wie z. B. Kohlensäure tritt die Fluorescenz auf. Es genügen schon Spuren von Chinolin in vielen obigen Säuren, um eine sehr deutliche, meist kräftig blaue Fluorescenz zu geben. Die Fluorescenzfarbe ist ähnlich der des Chininsulfats; das Emissionsspektrum liegt ungefähr im Bereich 4250—5650 A. Die Breite der Emissionsbande und die Fluorescenzstärke hängen natürlich von der Konzentration der Säure und der verwendeten Menge des Chinolins ab. So verschiebt sich mit konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure und genügend viel Chinolin das Emissionsspektrum nach größeren Wellenlängen und man sieht eine oberflächliche blaugrüne Fluorescenz. Die Absorption in verdünnten Lösungen der üblichen anorganischen Säuren und sehr kleinen Mengen von Chinolin, liegt hauptsächlich im Ultravioletten, sie beginnt jedoch schon im Sichtbaren bei etwa 4100 Å.

In verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist die Fluorescenz des Chinolins sehr deutlich. Mit steigender Säurekonzentration tritt indes eine vollständige Auslöschung ein. So wie Salzsäure wirken auch Brom- und Jodwasserstoffsäure. Fügt man zu einer sauren, stark fluorescierenden

Lösung, die keine Halogen-Ionen enthält, etwas NaCl, KBr, oder KJ, so wird die Fluorescenz geschwächt oder ausgelöscht. Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich abweichend von den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Eine Auslöschung oder Schwächung der Fluorescenz, selbst in konzentrierter Flußsäure, konnte nicht beobachtet werden.

In alkalischen Lösungen findet keine merkliche Fluorescenz statt. Es liegt also nahe, das Chinolin als Fluorescenzindicator zu verwenden und einige Vorversuche haben schon sehr befriedigende Resultate gegeben.

Literatur.

[1] Ley, H, und Engelhardt, Z. physik. Chem. **74**, 30 (1910).

Prof. Dr. S. Šljivić, Kopernikova St. 5, Belgrad (Jugoslavien).

Aus dem analytischen Laboratorium der Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt a. M.-Fechenheim.

Kennzeichnung niedriger Alkohole C_1 bis C_5 durch die eutektischen Temperaturen ihrer Xanthogenate mit Dicyandiamid.

Von

W. Antoni und E. Appel.

(Eingegangen am 24. Juni 1954.)

Bei Versuchen zur Identifizierung von niedrigen aliphatischen Alkoholen über die Xanthogenate nach der im Prinzip sehr eleganten Methode von Whitmore u. Lieber[5] haben wir die Erfahrung gemacht, daß die Schmelzpunktbestimmung der Xanthogenate leider problematisch ist. Die Angaben verschiedener Autoren über Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen widersprechen einander zum Teil; sie decken sich meist auch nicht mit unseren eigenen Beobachtungen.

Die von uns untersuchten Xanthogenate wurden aus reinsten Alkoholen* in üblicher Weise durch Umsetzen mit Kaliumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Äther hergestellt. Nach Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren stimmten die Jodäquivalente der Xanthogenate mit der Theorie gut überein.

Bei allmählichem Erhitzen in der Schmelzcapillare verfärbten sich die Substanzen zuerst nach Braun und zersetzten sich etwas später, wobei vorwiegend feste und gasförmige Produkte entstanden. Bei keinem der Xanthogenate war auch nur vorübergehend eine klare Schmelze zu beobachten. Dieser makroskopische Befund wurde auch durch Beobachtung im Koflerschen Heizmikroskop bestätigt.

* Merck, pro analysi.

Tab. 1 enthält die von mehreren Autoren angegebenen Schmelz- oder Zersetzungspunkte. In der Spalte „eigene Beobachtung" haben wir als Zersetzungstemperaturen die Temperaturgrade angegeben, bei denen in der Schmelzcapillare jeweils eine besondere auffallende Veränderung der Substanz zu sehen war. Der Beginn der Verfärbung und des Sinterns lag meist um 5—20° C tiefer.

Tabelle 1.

Xanthogenat	Jodäquivalent gefunden (berechnet)	Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur			
		WHITMORE und LIEBER [5] °C	KERKOW [1] °C	THINIUS und SCHRÖDER [4] °C	eigene Beobachtung °C
Methyl-	863 (869)	195—215/Z	214/Z	197/Z	212/Z
Äthyl-	793 (793)	215,3	215	207	204/Z
n-Propyl-	723 (729)	205,7	206		206/Z
Isopropyl-	726 (729)	236,0/Z	236/Z	217—220	219—222/Z
n-Butyl-	673 (675)	223,9	224	229—230	221—222/Z
Isobutyl-	674 (675)				230—231/Z
n-Amyl-	624 (628)	225	225		etwa 225/Z
Isoamyl-	626 (628)				bis 250 nicht geschmolzen

Bei Versuchen auf der KOFLER-Heizbank [2,3], welche ein bedeutend rascheres Erhitzen der Substanz gestattet, wurden keine wesentlich anderen Beobachtungen gemacht als in der Schmelzcapillare. Es konnten aber Temperaturgrenzen bestimmt werden, oberhalb welcher sich die Xanthogenate längstens innerhalb von 3 sec unter Aufblähen zersetzen (Tab. 2). Zur Unterscheidung von Methyl-, Äthyl- und n-Propylxanthogenat dürfte diese rasche und sehr bequeme Arbeitsweise ausreichen.

Tabelle 2.

Xanthogenat	Auf der KOFLER-Heizbank Zersetzung innerhalb von 3 sec	Xanthogenat	Auf der KOFLER-Heizbank Zersetzung innerhalb von 3 sec
Methyl-	von etwa 200° C an	n-Butyl-	bis 260° C keine Zersetzung
Äthyl-	von etwa 230° C an	Isobutyl-	bis 260° C keine Zersetzung
n-Propyl-	von etwa 250° C an	n-Amyl-	bis 260° C keine Zersetzung
Isopropyl-	bis 260° C keine Zersetzung	Isoamyl-	bis 260° C keine Zersetzung

Wesentlich genauer als die Zersetzungstemperaturen der Xanthogenate können nach unseren Beobachtungen die eutektischen Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen im Heizmikroskop nach KOFLER[2] bestimmt werden. Als Testsubstanzen haben wir Salophen* und besonders Dicyandiamid erprobt. Während die eutektischen Temperaturen der verschiedenen Xanthogenate mit Salophen verhältnismäßig eng beieinander liegen, treten mit Dicyandiamid größere Unterschiede auf, die

* Acetyl-p-aminophenylester der Salicylsäure.

eine sichere Unterscheidung ermöglichen. Dabei fällt besonders die fast konstante Differenz von ungefähr 10° C zwischen den benachbarten Gliedern der Reihe der normalen Alkohole von C_1—C_4 auf. Normalpropylalkohol und Isopropylalkohol geben sehr stark verschiedene Eutektika. Dagegen können die n- und Isoformen von C_4, und ebenso die von C_5, nicht unterschieden werden; sie ergeben auch im Gemisch miteinander keine weiteren Depressionen. (Ihre Unterscheidung gelingt jedoch z. B. durch die verschiedenen Schmelzpunkte der Phenylurethane.)

Da die eutektischen Schmelztemperaturen mit Dicyandiamid um etwa 50—80° C tiefer liegen als die Zersetzungstemperaturen der reinen Xanthogenate, hatten wir es zunächst für möglich gehalten, daß in der eutektischen Schmelze noch keine Zersetzung der Substanzen eintritt. Diese Annahme hat sich jedoch nicht bestätigt. Besonders deutlich zeigten dies unsere Versuche zur Bestimmung der eutektischen Temperaturen in der Schmelzcapillare in einem üblichen Schmelzpunktsapparat. Bei dieser Arbeitsweise zeigte sich, daß gleich nach dem Schmelzbeginn des Substanzgemischs eine Gasentwicklung einsetzt, durch die die Substanzprobe in der Capillare hochgeschoben wird. Um diesen Effekt sicher reproduzieren zu können, muß man allerdings ein bestimmtes Mischungsverhältnis (1 : 1) einhalten. Die auf diese Weise gefundenen Temperaturwerte sind bei Methyl-, Äthyl- und n-Propyl-Xanthogenat den im Heizmikroskop bestimmten eutektischen Temperaturen gleich. Bei den übrigen Xanthogenaten liegen die in der Capillare gefundenen Temperaturen um einige Grade niedriger.

Tabelle 3.

Xanthogenat	Eutektische Temperaturen im Kofler-Heizmikroskop		Zersetzungstemperaturen ° C
	mit Salophen ° C	mit Dicyandiamid ° C	mit Dicyandiamid (1:1) in der Schmelzcapillare
Methyl-	144	125	124/Z
Äthyl-	147	135	135/Z
n-Propyl-	148	145	145/Z
Isopropyl-	161	165	161/Z
n-Butyl-	151	154	149/Z
Isobutyl-	151	154	149/Z
n-Amyl-	153	160	157/Z
Isoamyl-	152	160	157/Z

Zusammenfassung.

Die Xanthogenate niedriger Alkohole (C_1—C_5) können durch Bestimmung ihrer eutektischen Temperaturen mit Dicyandiamid im Heizmikroskop nach der Koflerschen Methodik (oder in der Schmelzpunktcapillare) einfacher und sicherer gekennzeichnet werden als durch

Schmelzpunktbestimmung. Zur Unterscheidung von Methyl-, Äthyl- und n-Propylxanthogenat ist auch die Bestimmung der Zersetzungstemperaturen auf der KOFLER-Heizbank geeignet.

Literatur.

[1] KERKOW, F. W.: Angew. Chem. **66**, 27 (1954). — [2] KOFLER, L., u. A. KOFLER: Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstraße, 1954. — [3] KOFLER, W.: Mikrochemie **39**, 84 (1952); vgl. diese Z. **139**, 370 (1953). — THINIUS, K., u. S. SCHRÖDER: Chem. Techn. **5**, 671 (1953). — [5] WHITMORE, W. F., and E. LIEBER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 127 (1935); vgl. diese Z. **108**, 214 (1937).

Dr. WILHELM ANTONI, Frankfurt/M.-Fechenheim, Diaminstr. 6.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. *Die Untersuchung von pulverförmigen Stoffen* stößt auf Schwierigkeiten infolge schlechter Leitfähigkeit des Pulvers, Verspritzens beim Abfunken, unterschiedlicher Flüchtigkeit der Bestandteile usw. L. VANREUSEL, J. VERWIMP und A. VAN TIGGELEN[1] schlagen vor, die staubförmige Probe innig mit einer bekannten (ungefähr der 10fachen) Menge pulverförmigen reinen Eisens zu mischen. Die zu einer Pastille gepreßte Mischung legt man in die Vertiefung einer Graphitelektrode. Die andere Elektrode besteht aus reinem Kupfer. Das Pulver schmilzt im Wechselstrombogen sofort zu einer leitenden Kugel, die genügend homogen ist. Man untersucht sie wie bei der Stahlanalyse üblich auf Mn, Mo, W, Cr, Co, V, Ti usw. Reagiert das zu untersuchende Pulver im Lichtbogen zu heftig mit dem Eisen, genügt es, die Mischung vorher stark zu erhitzen. Die Methode ist zur schnellen Orientierung sowie zur Betriebskontrolle geeignet. Eine ausführliche Mitteilung soll in Kürze erscheinen. H. KURTENACKER.

Bei Untersuchungen zur Geochemie des Zinks führte K. H. WEDEPOHL[2] eine *leitprobenfreie Spektralanalyse* an verschiedensten Erzproben unter Vergleich der relativen Intensität des gesuchten Elements Zink mit Hilfe des Zusatzelements Cadmium durch. Die Intensitätsmarken werden mit einem durch die Optik abgebildeten Eisenbogen abgebildet, dessen Lichtbündel durch einen rotierenden, logarithmisch eingeteilten Sektor abgestuft wird. Die Proben verdampft man aus spektralreinen Kohlen von 5 mm ⌀ mit 25 mm tiefer Bohrung von 1 mm ⌀. Die Abbrandphasen zu je 30 sec werden mit dem Hilger-Autokollimationsspektrographen aufgenommen bei einer Eingangsspannung des Bogens von 200 V/6–7 Amp, und Elektrodenabstand von 10 mm. Abbildung des Bogens auf dem 0,01 mm breiten Spalt erfolgt mittels Quarzlinse mit 3facher Vergrößerung. Die Aufnahmen auf Perutz-Silber-Eosinplatten werden mit dem Zeiß-Spektrallinienphotometer (0,23 mm Spaltbreite, 30fache Vergr.) ausgemessen. Die empfindlichste Linie (Grundlinie) von Zn liegt bei 2138,5 Å,

[1] Bull. Soc. chim. Belgique **62**, 664—665 (1953). Univ. Leuven.

[2] Geochim. cosmochim. Acta London **3**, 93–142 (1953). Pergamon Press. Ltd., London.

die Linie 3345,02 Å hat die nächst größere Intensität und ist störungsfrei, allerdings liegt sie in einem 9 Å breiten Bereich besonders starker CN-Banden. Es ist deshalb eine Untergrundkorrektur notwendig. Als Bezugselement dient Cadmium mit seiner Linie bei 3252,525 Å. Zur Aufstellung der Schwärzungskurve wird die logarithmisch in ihrer Intensität abgestufte Eisenlinie 3306,36 Å benutzt. Die Eichproben sind aus ähnlichen Substanzen mit definierten Zn-Gehalten zusammengesetzt. Für dieses Verfahren wird als untere nachweisbare Konzentration 2×10^{-2}% Zn angegeben. Eine Steigerung der Empfindlichkeit auf 10^{-4}% Zn (bei Alkalikonzentrationen unter 5%) gelang durch Anreicherung mittels fraktionierter Destillation in einem Spezial-Bogenstativ. *Arbeitsweise.* 0,7—2 g Analysenprobe werden mit dem gleichen Gewicht Cadmiumsulfatlösung (1 mg/ml) aus einer 2 ml Mikrobürette versetzt und 2mal mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Die trockene Probe wird im Achatmörser homogenisiert. Bei Einwaagen von 300 mg ist nach 5 min alles Zink und Cadmium verdampft. Der Abbrennvorgang wird durch ein stark absorbierendes Glas beobachtet. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Eichmischungen mit 0,3—0,001% Zn und 0,1% Cd mit gleichen Chemikalienmengen wie die Erzproben aufgeschlossen und anschließend im Lichtbogen verdampft. Bei Proben mit hohen Alkaligehalten (Graniten) wird mit einer Stromstärke von 8—8,5 Amp gearbeitet und ein nur 7 mm langes Kathodenröhrchen verwendet. Bei Proben mit sehr hohen Alkaligehalten (Salze, Salztone) muß das Zn und Cd aus einer heißen 200 ml betragenden Lösung bei p_H 3,5 mit H_2S abgetrennt und der getrocknete Niederschlag im Bogen verdampft werden. Proben mit hohem Zn-Gehalt (Pflanzenaschen) werden mit 0,130% CdS (= 0,1% Cd) vermischt und aus gewöhnlicher Kathode nach dem eingangs beschriebenen Verfahren verdampft. Der mittlere Fehler bei jeder Einzelmessung liegt hier bei 10%. Mit Hilfe eines gesondert angebrachten Heizbogens, der mit 5 Amp gefahren wird, läßt sich durch fraktionierte Destillation ZnS und CdS von Zn-Silicat trennen. Die fortschreitende Destillation wird durch 30 sec Abbrandphasenaufnahmen verfolgt. F. Pohl.

J. Smit und J. A. Smit[1] behandeln *die spektrochemische Bestimmung von Kobalt, Molybdän und Kupfer in Pflanzen.* Auf Grund einiger Vorversuche wählen die Verfasser das Mannkopf-Petersscbe Kathodenglimmschichtverfahren zur Anregung der Spektren. Sie blenden dabei, abweichend von dem sonst üblichen Verfahren der Zwischenabbildung, die störenden Teile des Lichtbogens durch ein *in* den Spektrographen unmittelbar vor das Prisma gebrachtes Diaphragma aus. Das pflanzliche Material wird mit H_2SO_4, HNO_3 und später $HClO_4$ feucht verascht. Als Bezugselement wird Silber für die Kupferbestimmung und Eisen für die Bestimmung von Kobalt und Molybdän verwendet. Durch Zugabe von Al_2O_3 und Fe_2O_3 werden die Proben ausreichend spektrochemisch homogenisiert. Die Auswertung der Spektralaufnahmen erfolgt in der üblichen Weise durch Eichkurven. Als Fehlergrenze geben die Verfasser für den rein spektrographisch-physikalischen Arbeitsgang 8% an, während die des gesamten spektrochemischen Verfahrens einschließlich der Veraschung 10% betragen soll. J. van Calker.

Ultrarotspektroskopie. M. Auméras, R. Minangoy, L. Bonnot und B. Laugrost[2] entwickeln ein *Verfahren* zur *Analyse der Gemische von Phenol und den 3 isomeren Kresolen.* Die Messungen erfolgen bei 4 Wellenlängen, bei denen die einzelnen Bestandteile scharfe Absorptionsmaxima besitzen: Phenol: 9,3 μ; o-Kresol: 13,3 μ; m-Kresol: 12,8 μ; p-Kresol: 12,0 μ. Genaue Messungen werden doppelt in Küvetten verschiedener Schichtdicke durchgeführt. Als Lösungsmittel wird Schwefelkohlenstoff verwendet, dessen Absorption in den angegebenen Spektralgebieten

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) 8, 274—282 (1953). Univ. Utrecht (Holland).
[2] Bull. Soc. chim. France **1953**, 924—927. Faculté des Sciences de Lyon.

verhältnismäßig gering ist. Zur Vereinfachung der Rechnung wird stets die gleiche Gesamtzusammensetzung der Lösung angewendet, nämlich 20 Gew.-% Phenolgemisch: 80 Gew.-% CS_2. — Die Bestimmung eines einzelnen Bestandteils in dem Gemisch gestaltet sich mitunter einfach, wenn nämlich die anderen Bestandteile bei der verwendeten Wellenlänge wenig absorbieren. Man nimmt die Eichkurve auf und kann den Gehalt bei Gültigkeit des BEERschen Gesetzes rechnerisch bestimmen, andernfalls graphisch aus der Kurve entnehmen. So gelingt die *Bestimmung von o-Kresol* im Gemisch mit m- und p-Kresol durch Messung bei 13,3 μ genau. Das BEERsche Gesetz ist erfüllt, m- und p-Kresol absorbieren bei dieser Wellenlänge unwesentlich. — Zur Bestimmung aller Bestandteile in dem 4-Stoffgemisch mißt man bei allen 4 oben angegebenen Wellenlängen. Unter der Annahme der Gültigkeit des BEERschen Gesetzes setzen sich die gemessenen optischen Dichten (D_1, D_2, D_3, D_4) additiv aus den Dichten der Bestandteile zusammen. Man erhält 4 Gleichungen mit den Konzentrationen C_1, C_2, C_3, C_4 der Bestandteile als Unbekannten:

$$D_1 = K_{11}C_1 + K_{12}C_2 + K_{13}C_3 + K_{14}C_4 + K_{15}C_5$$
$$D_2 = K_{21}C_1 + K_{22}C_2 + K_{23}C_3 + K_{24}C_4 + K_{25}C_5$$
usw.

C_5 ist die bekannte Konzentration des Lösungsmittels. Die Koeffizienten K werden durch Messungen an den reinen Einzelbestandteilen ermittelt. Für die Auflösung der Gleichungen sind 2 verschiedene Methoden anwendbar, ein Näherungsverfahren und ein genaues von P. D. CRONT[1] angegebenes Verfahren. Um rasch zum Ziele zu kommen, verwendet man zweckmäßig elektrische Rechenmaschinen. Bei 52 Analysen synthetischer Gemische ergaben sich bei der Messung in 2 Küvetten und Anwendung der genaueren Rechenmethoden nur in 6 Fällen Fehler, die 1% erreichten oder überstiegen. H. KURTENACKER.

J. J. SMITH, F. M. RUGG und H. M. BOWMAN[2] erörtern die *Bestimmung des freien Phenols in Phenolformaldehydharzen* wie *Novolacken* und *Resolen* und beschreiben anschließend eine von ihnen entwickelte neue Analysenmethode, bei welcher die Ultrarotabsorption des Phenols bei der Wellenlänge 14,38 μ des Absorptionsmaximums gemessen wird. Zur Durchführung der Untersuchung lösen die Verf. 16 g des zu untersuchenden Harzes, das 2—15% freies Phenol enthalten kann, in Aceton und füllen mit Aceton auf 100 ml auf. Mit Hilfe eines großen Doppelstrahl-Infrarotspektrometers wird die Absorptionskurve dieser Lösung bei 0,24 mm Schichtdicke gemessen. Aus der Absorption bei 14,38 μ wird unter Zuhilfenahme von Eichaufnahmen der Phenolgehalt der Lösung und damit das im untersuchten Harz vorhandene freie Phenol errechnet. Für die spektrometrische Bestimmung des freien Phenols im Infrarot wird von den Verf. eine Genauigkeit von $\pm$ 0,3% abs. angegeben; die Nachweisgrenze soll unter den Versuchsbedingungen bei 0,2% freiem Phenol, die Dauer der Messung bei etwa 30 min liegen.

R. B. WILLIAMS, S. H. HASTINGS und J. A. ANDERSON jr.[3] verwandten die *Ultrarotspektroskopie* zur *Bestimmung von Benzol und alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen* (C_6-C_{10}) *in naphthenischen Erdölen* sowie in den bei ihrer Hydrierung entstehenden Produkten. Zu ihren Untersuchungen diente ein Perkin-Elmer Modell 12 B-Infrarotspektrometer mit Steinsalzoptik, mit dessen Hilfe zunächst die

[1] Trans. Amer. Inst. electr. engr. **60**, 1235 (1941).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 497—498 (1952). Bakelite Co., Union Carbide and Carbon Corp., Bloomfield, N. J. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1911—1918 (1952). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

Absorptionsspektren der in Betracht kommenden, sorgfältigst gereinigten aromatischen Verbindungen ermittelt wurden. Anschließend sind in gleicher Weise die durch Destillation oder selektive Adsorption an Kieselgel gewonnenen Fraktionen der Natur- bzw. Hydrierprodukte – nach Lösen in Schwefelkohlenstoff — untersucht worden. Die Verf. bestätigten bei ihren Messungen die bereits von W. J. Kaye und M. V. Otis[1] erwähnten scheinbaren Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Sie konnten diese mit dem geringen Auflösungsvermögen des Spektrometers im Bereich von 11,5—15 μ erklären und nach Festlegung einer Korrekturkurve in einfacher Weise eliminieren. Maßgebend für die Größe der Korrektur war einerseits die Schärfe der Absorptionsbande und andererseits die Abweichung der gemessenen Extinktion von dem als Norm zugrunde gelegten Wert 0,4. Interessant ist auch die von Williams, Hastings und Anderson erstmalig festgestellte Verschiebung der Bandenmaxima beim Wechsel des Lösungsmittels; beispielsweise wandert das Maximum der 13,7 μ-Toluolbande um 0,09 μ, wenn man von n-Heptan zu Benzol als Lösungsmittel übergeht.

Bei einer Gegenüberstellung der verschiedenen Analysenmethoden kommen die Verff. zu dem Schluß, daß zwar die Infrarotmethode den gestellten Anforderungen am besten entspricht, daß aber auch Raman-Analyse sowie Massenspektrometrie und UV-Spektroskopie von großer Bedeutung sein können. W. Schuhknecht.

Die 1 cm-Zelle des Beckman-Spektrophotometers ist bei der Analyse schwach absorbierender Lösungen bzw. bei reaktionskinetischen Untersuchungen oft unzureichend. L. P. Cecchini[2] entwickelte deshalb eine Zellhalterung, welche Zellen bis zu 20 cm Länge aufnehmen kann. Diese wird ohne eingreifende Änderungen am Beckman-Spektrophotometer an Stelle des bisherigen Zellhalters zwischen Gerät und Photozellgehäuse eingefügt, und ermöglicht bei Anwendung eines auf 20 cm Maximallänge vergrößerten Baly-Rohres Extinktionsmessungen an $2 \cdot 10^{-6}$ molaren Permanganatlösungen. Einzelheiten des mechanischen Aufbaus des Zellenhalters und seiner Verbindung mit dem Photometer sind aus der Veröffentlichung selbst zu entnehmen. W. Schuhknecht.

Trübungscolorimetrie. R. Levy[3] stellte fest, daß sich getrübte Lösungen ähnlich wie gefärbte Lösungen verhalten, sie gehorchen dem Beerschen Gesetz. Mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers wurden die Extinktionskoeffizienten verschiedener getrübter Lösungen (z. B. Gummi arabicum, Mastixlösung, Paratyphuskulturen, Aspergillusautolysat u. a.) bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Die Quotienten des Extinktionskoeffizienten für je 2 Wellenlängen wurden für einige Lösungen berechnet, sie bleiben innerhalb einer Verdünnungsreihe praktisch konstant. Mit Hilfe dieser Quotienten kann getrennt nebeneinander die Trübung wie auch die Färbung in einer Lösung gemessen werden. Man mißt in der getrübten gefärbten Lösung gegen destilliertes Wasser oder ein ähnliches Lösungsmittel die Gesamtextinktion einmal bei der Wellenlänge, wo der Farbstoff das Absorptionsmaximum, das zweitemal, wo er das Absorptionsminimum hat. An einer ähnlich gefärbten aber klaren Lösung und an einer ähnlich getrübten aber ungefärbten Lösung mißt man bei den gleichen Wellenlängen die Extinktion und berechnet die Quotienten. Aus diesen Werten kann man durch einfache mathematische Behand-

[1] Analyt. Chemistry **20**, 1006 (1948).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 457 —460 (1953). Nation. Naval Med. Center. Bethesda, Md. (USA).

[3] Schweiz. med. Wschr. **1953**, 1064—1067. Centro diagnostico e curativo dei Tumori, Ancona (Italien).

lung (2 Gleichungen 1. Grades mit 2 Unbekannten) die Einzelextinktionen berechnen. Als praktisches Beispiel wird die Bestimmung der Fuchsinadsorption durch Paratyphus- und Pyocyaneuskulturen angegeben. BARBARA GRÜTTNER.

Bei der Gasanalyse auf optisch-akustischer Grundlage nach N. L. WEINGEROW[1] geht eine Strahlung – periodisch unterbrochen durch eine rotierende Scheibe — durch das zu untersuchende Gas und kommt dann in eine Absorptionskammer, in der durch die periodische Erwärmung des darin befindlichen Gases infolge der absorbierten UR-Strahlung Tonschwingungen entstehen, die über ein Mikrophon und einen Röhrenverstärker dann mit einem Galvanometer gemessen werden können. Der Strahler ist eine elektrisch beheizte Silitplatte, deren Temperatur peinlich konstant gehalten werden muß. Zur Eichung wird die Absorptionskammer mit einem Gasgemisch gefüllt, dessen Gehalt an der zu bestimmenden Komponente bekannt ist. Darauf werden Gasproben mit verschiedenem, aber bekanntem Mischungsverhältnis vor die Absorptionskammer in den Lichtstrahl gebracht und die jeweiligen Galvanometerausschläge abgelesen. Aus den so erhaltenen Eichkurven läßt sich dann bei unbekannten Proben der Gehalt an dem betreffenden Gas ablesen. Die Methode kann auch kontinuierlich durchgeführt werden, wobei Kontroll- oder Regeleinrichtungen gesteuert werden können. Weiterhin ist es möglich, Gasgemische zu analysieren, wobei für jedes zu bestimmende Gas eine eigene Absorptionskammer nötig ist, die natürlich mit dem betreffenden Gas geeicht werden muß.
G. DENK.

Ein Apparat für Dead-stop-Endpunktstitrationen mit akustischer Endpunktsanzeige (durch Lautsprecher) wird von H. A. GLASTONBURY[2] beschrieben. Der Aufbau des Apparates ist schematisch dargestellt. H. KURTENACKER.

Zur Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen weisen O. PFUNDT und G. JANDER[3] darauf hin, daß man zur Vermeidung von Schwierigkeiten, die bei Verwendung niederfrequenten Stroms durch Polarisationserscheinungen auftreten können, keineswegs auf die Verwendung höher frequenten Wechselstroms angewiesen ist, sondern daß diese Schwierigkeiten auch durch eine zweckmäßige Wahl der Meßzellen behoben werden können. Wie A. H. W. ATEN und L. BOERLAGE[4] gezeigt haben, sind beispielsweise Widerstände von 200 Ohm und mehr mit 50 Hz auf 0,02% genau meßbar, d. h. mit einer für praktische Messungen mehr als ausreichenden Genauigkeit. Bei Verwendung von dem Meßzweck angepaßten Konstanten der Meßgefäße sind somit bereits Meßanordnungen mittlerer Empfindlichkeit völlig ausreichend. Werden, wie üblich, platinierte Elektroden verwendet, muß die Zelle so konstruiert sein, daß nicht weniger als 100 Ohm als Meßgröße resultieren. Zur Messung von Lösungen niederer Leitfähigkeit sind ebenso gut blanke Platinelektroden geeignet, der Meßwiderstand soll dann aber nicht unter 2000 Ohm liegen. Stehen somit Meßzellen mit Konstanten zwischen 0,01 und 100 cm^{-1} zur Auswahl, so können Leitfähigkeitsmessungen und konduktometrische Titrationen im gesamten praktisch wichtigen Bereich von reinem Wasser bis zu bestleitender Schwefelsäure ohne Schwierigkeiten auch mit handelsüblichen Meßgeräten[5] und mit ausreichender Genauigkeit ausgeführt werden. K. CRUSE.

[1] Ber. Akad. Wiss. (UdSSR); durch Chem. Techn. **5**, 726—728 (1953).
[2] Analyst (London) **78**, 682—683 (1953). May a. Baker Ltd., Dagenham, Essex.
[3] Chemiker-Ztg. **77**, 403—404 (1953).
[4] Recucil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 698 (1929).
[5] Es wird auf Geräte von Gebr. Ruhstrat, Göttingen, hingewiesen.

Eine allgemein anwendbare Methode, um das Übertitrieren bei automatischen Titrationen zu vermeiden, beschreibt W. N. Carson jr.[1] im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[2]. Übertitrierungen kommen leicht vor, wenn das Indicatorsystem nicht schnell genug anspricht. Der Vorschlag des Verf. geht dahin, vor der Titration einen Teil der Probelösung zu entnehmen, den Hauptteil der Lösung rasch zu titrieren, bis der Endpunkt angezeigt wird (wobei zu einem gewissen Betrage übertitriert wird), dann den entnommenen Teil der Probelösung zurückzugeben und mit kleinen Zusätzen der Maßflüssigkeit im hinreichenden Zeitintervallen genau zu Ende zu titrieren. Eine Skizze des Titrationsgerätes und das nicht ganz einfache Schaltschema der gesamten Apparatur sind in der Originalarbeit wiedergegeben. Die Methode wurde an dem Beispiel der Bestimmung von oxydierenden Stoffen ($Cr_2O_7^{2-}$) mit elektrolytisch erzeugten Eisen(II)-Ion erprobt[3]. Die Titrationsfehler waren kleiner als 1%. H. Kurtenacker.

Über die Vorteile von „Umkehrtitrationen" berichtet F. L. Hahn[4]. Verf. schlägt folgende Arbeitsweise für Titrationen vor, bei denen man sowohl mit dem Reagens als auch mit der Analysenlösung titrieren kann, die also umkehrbar sind. Man füllt die Analysenlösung in eine 25 ml-Bürette, mißt 15—19 ml ohne genau abzulesen ab und titriert rasch mit dem Reagens aus einer zweiten Bürette auf den Umschlag, damit man den ungefähren Reagensverbrauch ermittelt. Nun setzt man mehr Analysenlösung zu, genau abgemessen, und titriert wieder zu Ende. Damit erhält man den ersten Wert der R-Reihe. Nun setzt man einen gemessenen Überschuß an Reagenslösung zu (0,5—1 ml), titriert mit der Analysenlösung auf den Umschlag und erhält den ersten Werte der S-Reihe. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Vorgänge kommt man zu einer Reihe von Werten, von denen die „Paarwerte" der tatsächlichen Äquivalenz am nächsten kommen. Einen „Paarwert" erhält man, indem man den Quotienten aus der Summe der Substanzvolumina und der Summe der Reagensvolumina aus z. B. der 1. Hin- und Rücktitration bildet. Die Analysengenauigkeit beträgt so bei einer Säure-Basentitration $\pm 0{,}003\%$, bei völlig ungeübten Personen $\pm 0{,}045\%$. Es werden Beispiele für Umkehrtitrationen gegeben und ihre Vorteile gezeigt, die in einer Substanz- und Zeitersparnis und Erhöhung der Genauigkeit liegen. Die Technik eignet sich besonders für die Erforschung noch ungeklärter Titrationsabläufe und zur Eichung von Büretten.
Barbara Grüttner.

Über die Titerstellung von Normalsäuren stellten A. Desjobert und F. Petek[5] ausführliche Untersuchungen an. Nach kritischer Besprechung der Standardisierungsmethoden von Schwefelsäure durch Wägung als $BaSO_4$ oder als $(NH_4)_2SO_4$ und beliebiger Säuren mit Na_2CO_3 als Urtitersubstanz empfehlen die Verf. die Anwendung von *Kaliumhydrogencarbonat*. Sie geben eine sehr eingehende Ausführungsvorschrift. Im wesentlichen wird so verfahren, daß man 2,2—2,3 g $KHCO_3$ in einem gewogenen, mit Glasstöpsel verschließbaren 150 ml-Erlenmeyer-Kolben aus Pyrexglas 2 Std im Sandbad auf 250—350° C erhitzt, nach dem Abkühlen im

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1733—1735 (1953). General Electric Co., Hanford Atomic Prod. Oper., Richland, Wash. (USA).

[2] Carson, W. N. jr., Analyt. Chemistry **25**, 226 (1953).

[3] Cooke, W. D., und N. H. Furman, Analyt. Chemistry **22**, 896 (1950); Reilley, C. N., W. D. Cooke und N. H. Furman, Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **134**, 39 (1951/52); **136**, 130 (1952).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 400—407 (1953). Durango 283, México 7, D. F.

[5] Anal. chim. acta (Amsterdam) **10**, 10—22 (1954). Faculté de Pharm. de Paris et Centre National de la Rech. scientif., Paris.

Exsiccator den verschlossenen Kolben wieder wägt und so das Gewicht des entstandenen K_2CO_3 erfährt. Man löst es in 10 ml Wasser und titriert im Kolben selbst mit der zu stellenden Säure unter Verwendung eines Mischindicators von Methylorange und Bromkresolgrün (0,05 g + 0,25 g in 50 ml Alkohol). Alle reinen Handelspräparate von Kaliumhydrogencarbonat erwiesen sich als brauchbar. Es ist nicht notwendig, die Marke „puriss. z. Anal." zu verwenden. Die Resultate sind auf 0,2% genau. H. KURTENACKER.

Für die Einstellung einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung schlägt J. E. RANSFORD[1] (als Übungsaufgabe im chem. Praktikum) eine spektrophotometrische Methode vor: Die Eichkurve erhält man, indem man je 2,0, 2,5 und 3,0 ml einer mit As_2O_3 eingestellten 0,1 n $KMnO_4$-Lösung auf 500 ml auffüllt und die Durchlässigkeit in einem Beckman-Spektrophotometer bei 530 μ gegen Wasser mißt. Die so erhaltenen Werte trägt man auf halblogarithmischem Papier auf der Abszisse gegen die Faktoren 0,8, 1,0 und 1,2 auf, es ergibt sich eine Gerade. Von der unbekannten einzustellenden Lösung verdünnt man 2,5 ml auf 500 und mißt die Durchlässigkeit wie beschrieben. Den zu diesem Wert zugehörigen Faktor entnimmt man der Kurve; mit der Normalität der Standardlösung multipliziert ergibt er die Normalität der einzustellenden Lösung. BARBARA GRÜTTNER.

Die Verwendung von Kupferoxyd als Urtitersubstanz in der Jodometrie empfiehlt L. ROSENTHALER[2]. CuO kann durch Erhitzen von Kupfernitrat leicht in reiner Form dargestellt werden und ist unverändert haltbar. Zur Einstellung der Thiosulfatlösung löst man das Oxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbad in verd. Schwefelsäure, gibt zur erkalteten Lösung KJ und titriert nach Zusatz von Stärkelösung. G. DENK.

Kaliummetaperjodat als maßanalytisches Reagens. In Fortführung ihrer Untersuchungen[3] beschreiben B. SINGH und A. SINGH[4] die Anwendung von Kaliummetaperjodat als Oxydationsmittel bei Durchführung der Jodcyanidmethode[5]. Die Reduktion des Perjodats erfolgt dabei über freies Jod zu positiv einwertigem Jod, das in Gegenwart von Cyanid in Jodcyanid übergeht:

$$2\,JO_4^- + 16\,H^+ + 14\,e = J_2 + 8\,H_2O;\quad 3\,J_2 + JO_4^- + 8\,H^+ = 7\,J^+ + 4\,H_2O;$$
$$J^+ + CN^- = JCN.$$

Bei der Titration reduzierender Stoffe mit Perjodatlösung wird das Titrationsende am Verschwinden der Blaufärbung von Stärkelösung erkannt. Nach dieser Methode konnten mit guter Genauigkeit bestimmt werden: KJ, $SnCl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$, H_2O_2, As_2O_3, KSCN, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, $NaHSO_3$, PbJ_2, HgJ_2, AgJ, Hydrazinsulfat, Brechweinstein, Hydrochinon und schweflige Säure. *Ausführung.* Zur Lösung der Substanz gibt man etwa 8 ml 0,5 n Kaliumcyanidlösung, 50 ml 2,5 n Salzsäure, etwa 1 g NaCl und Stärkelösung und titriert dann mit 0,0167 m KJO_4-Lösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Ein Teil der Substanzen muß erst voroxydiert werden, z. B. $K_4[Fe(CN)_6]$ und H_2O_2 mit 5 ml 0,5 n JCl-Lösung und 20 ml 10%iger Natronlauge, andere auch mit JCl-Lösung, aber in saurer Lösung. $Na_2S_2O_3$, $NaHSO_3$ und schweflige Säure müssen unter Kühlung mit Eiswasser rasch titriert werden. PbJ_2 wird in wenig Natronlauge gelöst, dann werden 20 ml Salz-

[1] J. Chem. Educat. **30**, 350 (1953). University of Santa Clara, Santa Clara, Calif.

[2] Pharmac. Acta Helvetiae **28**, 308—309 (1953). Bern.

[3] Vgl. diese Z. **140**, 145 (1953); **142**, 67 (1954).

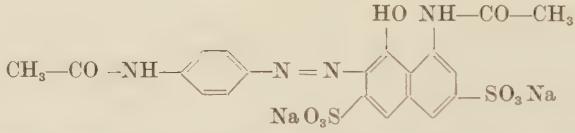
[4] J. Indian chem. Soc. **30**, 143—146 (1953). Panjab. Univ. College, Hoshiarpur (Indien).

[5] LANG, R., vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26).

säure (1 : 1) und 10 ml KCN-Lösung dazugegeben. HgJ_2 löst man in KCN-Lösung und säuert anschließend mit 12 ml Salzsäure (1 : 1) an. Auch AgJ wird in KCN gelöst, dann bei Siedetemperatur mit Zink zu Ag reduziert und das Filtrat mit KJO_4-Lösung titriert. G. Denk.

In einer weiteren Mitteilung beschreiben B. Singh und A. Singh[1] *Titrationen mit Perjodat in Gegenwart eines Überschusses an Bromid*, das mit dem zunächst gebildeten J^+ den beständigen Komplex JBr_2 bildet. Als Indicator zur Feststellung des Titrationsendes dient Tetrachlorkohlenstoff. Folgende Ionen und organische Verbindungen lassen sich mit guten Ergebnissen titrieren: J^-, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Hg_2^{2+}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, Fe^{2+}, SCN^-, N_2H_4, Phenylhydrazin, Hydrochinon. *Ausführung der Bestimmung:* Man gibt eine gewogene Menge der zu titrierenden Substanz in eine konische Flasche mit Stopfen und fügt 25 ml Wasser, 5 ml konzentrierte Salzsäure, 20 g KBr und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Während der Titration mit Perjodat wird die Flasche verstopft und kräftig geschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird purpurrot, man fügt weiter Perjodat in kleinen Anteilen hinzu und schüttelt nach jeder Zugabe bis die Schicht schwach violett ist, dann titriert man unter Schütteln tropfenweise bis zur Entfärbung. Der Endpunkt ist sehr scharf. Quecksilber(I)-chlorid, Natriumsulfit und Eisen(II)-sulfat werden vor der eigentlichen Titration mit 10 ml 0,5 m JCl-Lösung voroxydiert. Barbara Grüttner.

Säurerot 6 B als Adsorptionsindicator in der Argentometrie zu verwenden schlagen G. Manelli und M. L. Rossi[2] vor. Säurerot 6b ist ein Azofarbstoff, der aus diazotiertem p-Acetamino-Phenylendiamin und acetylierter H-Säure hergestellt wird.



Man verwendet 0,25 ml 0,1%ige Indicatorlösung. Auch bei Titrationen von 0,0025 n bis 0,002 n J^--Lösungen werden noch gute Ergebnisse erhalten. K. Brodersen.

Neue Indicatorsysteme bestehend aus Amin und oxydierendem Metallsalz für argentometrische Titrationen. F. Sierra und Mitarb. berichten in Fortsetzung früherer Arbeiten[3] über weitere Indicatorsysteme, die bei der Bestimmung von *Halogen-Ionen* und *Silber-Ion* angewendet werden können. Die Farbumschläge der Indicatoren sind auf eine Kombination der umkehrbaren Redoxreaktion mit Adsorptionserscheinungen zurückzuführen.

Nach F. Sierra und F. Romojaro[4] eignet sich ein Gemisch von *Vanadat und Tetramethyldiaminodiphenylmethan* (Tetrabase) gut als Indicator bei der *argentometrischen Bestimmung von Jodid*. Chlor-Ionen in etwa 9fachem Überschuß stören die Jodidbestimmung nicht. Die umgekehrte Titration von Silbersalz mit Jodid ist nicht möglich. — *Ausführung.* Man versetzt die 0,01—0,1 n Jodidlösung mit soviel Salpetersäure, daß die Lösung mindestens 0,1 n salpetersauer wird und fügt dann 5 Tr. der 0,5%igen alkoholischen Tetrabaselösung und 1 Tr. 2%ige Kalium-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 22—25 (1953).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 333—336 (1952). Univ. Florenz (Italien).

[3] Vgl. diese Z. **135**, 217 (1952); **138**, 127 (1953).

[4] An. Real. Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **49**, 127—130 (1953). Inst. „Alonso Barba". Fac. de Quím., Murcia (Spanien).

metavanadatlösung zu. Bei Zugabe der Silberlösung entsteht bei genügender Acidität ein gelber Niederschlag. Einen Tropfen vor dem Äquivalenzpunkt tritt Verfärbung in Ziegelrot, dann in tief Rot ein. Die überstehende Lösung ist zunächst gelb, dann farblos mit leichtem gelblichem Stich.

Die Titration von Silber mit Jodidlösung kann nach einer weiteren Mitteilung von F. Sierra und F. Romojaro[1] mit einem Lösungsgemisch von *Gold(III)-salz und o-Dianisidin* als *Indicator* selbst in stark salpetersaurer Lösung bei Ag^+-Konzentrationen bis zu 0,01 n herab scharf durchgeführt werden. — *Ausführung.* Man verdünnt die salpetersaure 0,1 n Ag^+-Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt 5 Tr. o-Dianisidinlösung (1 g in 99 ml 95%igem Alkohol gelöst, mit 1 ml Eisessig versetzt) und 2 Tr. 4%iger $AuCl_3$-Lösung und titriert mit 0,1 n KJ-Lösung, bis die zuerst rote Lösung farblos wird und der Niederschlag sich bläulich färbt. Für 0,01 n Ag^+-Lösung verwendet man nur 1 Tr. der 1%igen o-Dianisidinlösung und 2 Tr. einer 0,4%igen $AuCl_3$-Lösung und titriert mit 0,01 n KJ-Lösung.

Für die argentometrische Bestimmung von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid und die umgekehrte *Silberbestimmung* ist nach F. Sierra und F. Romojaro[2] das *Vanadat-Benzidinsystem* als Indicator geeignet. Die Verdünnungsmöglichkeiten, die zulässigen Säurekonzentrationen (bis 1,4 n HNO_3 für Bromid) und die Fehlergrenzen sind in der Arbeit genau angegeben. Bei den Halogenbestimmungen können 0,1—0,001 n Lösungen untersucht werden. Man fügt 5—3 Tr. 1%ige Benzidinlösung (1 g Benzidin, 99 ml 95%iger Alkohol, 1 ml Eisessig), und 1—3 Tr. 1%ige wäßrige Kaliummetavanadatlösung als Indicator zu. Bei der Titration mit Silberlösung tritt ein violetter Niederschlag auf, der im Äquivalenzpunkt gelb wird. Die überstehende Flüssigkeit ist zunächst violett gefärbt und wird im Äquivalenzpunkt schwach gelb. — Bei der Silberbestimmung verwendet man Bromidlösung zum Titrieren. Der Farbumschlag (gelbgrün-violett) ist mit Bromidlösung am schärfsten.

F. Sierra, J. Hernández-Cañavate und F. Romojaro[3] berichten über die *Bromid-, Jodid- und Silberbestimmung mit Eisen(III)-salz-Benzidin* als Indicator, wobei Bromid und Jodid auch nebeneinander bestimmt werden können. Man kann Jodidlösungen bis herab zu 0,001 n in bis zu n salpetersaurer Lösung titrieren. Als Indicator setzt man 5—3 Tr. Benzidinlösung (siehe oben) und 2—1 Tr. 4%ige Ammoniumeisenalaunlösung (je nach Konzentration der Jodidlösung) zu. Bei Zusatz der Silberlösung tritt zuerst Gelbfärbung auf, welche sich im Laufe der Titration vertieft und im Äquivalenzpunkt in Blau bis Violett umschlägt. Bei der umgekehrten Silbertitration entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, die Lösung wird graugrün, blaugrün bis violett (je nach Säurekonzentration), der Farbumschlag erfolgt in Grünlichgelb. Bei der Titration von Bromid-Jodidgemischen (in 0,1 n Lösungen) versetzt man mit 2 ml n Salpetersäure, 7 Tr. Benzidin- und 2 Tr. Eisenalaunlösung. Der erste Äquivalenzpunkt, der der Fällung von Jodid entspricht, gibt sich durch Farbumschlag nach Bläulichgrau zu erkennen; am Ende der Bromidfällung erfolgt Farbumschlag der Lösung nach Gelbgrün und Farbänderung des Niederschlages von gelb in farblos. Mischungen mit einem Jodidgehalt von 16% an und einem Bromidgehalt von 5% an sind genau zu analysieren.

Irmgard Schweitzer.

Mercurimetrische Bestimmungen mit Indicatorsystemen bestehend aus Eisen-(III)- und einer Base[4]. F. Sierra und J. A. Sánchez[5] beschreiben die Bestimmung

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 131—136 (1953).
[2] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 351—360 (1953).
[3] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 361—366 (1953).
[4] Vgl. auch diese Z. **143**, 49 (1954).
[5] An. Real. Soc. españ. Física Quím. Ser. B. **47**, 446—452 (1951).

von *Bromid* durch Titration mit *Quecksilber(I)-nitratlösung* und von *Quecksilber(I)* mit *Bromidlösung* unter Verwendung von Adsorptions-Indicatorsystemen, die aus Fe^{III} und o-Tolidin, Benzidin oder o-Dianisidin bestehen. Die Indicatorsysteme geben reversible und so scharfe Farbumschläge, daß man noch in 0,001 n-Lösungen genau titrieren kann. Bei der Bromidbestimmung erfolgt der Farbwechsel bei den ersten beiden Basen von blau nach rosa, bei der letzten Base von violettblau nach violett. Bei der Hg^{I}-Bestimmung erfolgen die Farbumschläge von rosa nach violett bzw. blau. Die höchst zulässige Säurekonzentration ist 3 ml n Salpetersäure in 50 ml Lösung, wenn mit 0,1 n Lösung titriert wird. — *Ausführung.* 0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung wird hergestellt durch Lösen von 3 g Salz in 10—20 ml n Salpetersäure und Auffüllen mit Wasser auf 1 l. Durch entsprechendes Verdünnen erhält man 0,01 n oder 0,001 n-Lösung. Von den Aminen löst man 1 g (bzw. 0,1 g) in 99 ml Alkohol und fügt 1 ml Eisessig zu. — *Titrationen.* Man versetzt 10 ml der 0,1 n, 0,01 n oder 0,001 n Bromidlösung mit 5, 3 bzw. 1 Tr. 4%iger Eisenalaunlösung und 3 Tr. der 1%igen Basenlösung, bzw. 5 oder 1 Tr. der 0,1%igen o-Tolidinlösung und titriert mit der $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung der entsprechenden Konzentration zum Farbumschlag. Bei der Quecksilber(I)-bestimmung werden für 25—10 ml 0,1 n, 10 ml 0,1 n bis 10 ml 0,01 n bzw. für noch verdünntere Lösungen folgende Indicatorzusätze empfohlen: 3,2 bzw. 2 Tr. 4%ige Alaunlösung und 12 bzw. 3 Tr. 1%ige, bzw. 1 Tr. 0,1%iger o-Tolidinlösung. — Die Analysenfehler liegen auch in 0,001 n-Lösungen meist unter 1% und sinken in den konzentrierteren Lösungen auf 0,1% oder weniger.

A. Kurtenacker.

Für die Bestimmung von Chloriden und Quecksilber(I) mit Adsorptionsindicatoren verwenden F. Sierra und J. A. Sánchez-Fernández[1]. Indicatorsysteme Fe^{3+}-o-Tolidin und Fe^{3+}-o-Dianisidin. Die Bestimmung ist stark abhängig von der Wasserstoff-Ionenkonzentration. Die Chloridbestimmung wird mit o-Dianisidin in 0,1 n Salpetersäure, mit o-Tolidin in 0,01 n Salpetersäure die des Quecksilbers bei ersterem in 0,01 n und bei letzterem in 0,003 n Salpetersäure durchgeführt. Die Genauigkeit des Umschlags ist der Wasserstoff-Ionenkonzentration umgekehrt proportional. Der Farbumschlag ist bei den Hg-Messungen bei der Toluidinsalzlösung als Indicator von rosa nach grünblau, bei der Dianisidinsalzlösung von violett nach grau bis grün; bei den Cl-Bestimmungen ist der Farbumschlag gerade umgekehrt. — *Arbeitsmethode. Cl^--Bestimmung.* 30—40 ml der rund 0,1 n Cl-Lösung, 5 Tr. 4%ige Eisenammoniumalaunlösung und 2—3 Tr. o-Tolidinlösung (1 g gelöst in 99 ml 95%igem Alkohol und 1 ml Eisessig) für je 20 ml der Lösung. Man titriert tropfenweise mit 0,1 n bzw. 0,01 n $HgNO_3$-Lösung. Das o-Tolidin wird bei Beginn der Reaktion von Fe^{+++} oxydiert und gibt in wenigen Sekunden den grünen Farbkomplex. Dieser wird vom Hg-Salz adsorbiert und fällt als blaue Verbindung mit aus. Die Farbänderung geht dann bei weniger als 0,05 ml Reagenslösung über grüngelblich in einem scharfen Punkt in rosa über. Bei der Anwendung des Dianisidinindicators geht der Farbumschlag über den grünen Niederschlag nach violett. — *Hg_2^{++}-Bestimmung.* 30—40 ml etwa 0,1 n Lösung werden mit 0,5 ml Fe-Alaun und 3—5 Tr. Toluidin je 20 ml 0,1 n-Lösung versetzt. Die zuerst entstehende grüngelbliche Farbverbindung bildet langsam den rosagefärbten Niederschlag und schlägt dann in grünblau scharf um. Bei Anwendung des Dianisidins werden 6 bis 8 Tr. Indicator verwandt. Bei Verwendung von 1 g Cl^- gibt das Verfahren auf einige Zehntelprozent genaue Resultate.

Irmgard Schweitzer.

Die Faktoren, die für die Selektivität organischer komplexbildender Reagenzien bestimmend sind, wurden von H. M. Irving und R. J. P. Williams[2] untersucht.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B, **47**, 339—334 (1951).

[2] Analyst (London) **77**, 813—829 (1952). Inorg. Chem. Lab., Oxford (England).

Die Bildung eines Komplexes ML_n aus einem Kation M und einem säureartigen organischen Reagens HL wird durch die Gleichung der Stabilitätskonstanten ausgedrückt $k_n = [ML_n] / (ML_{n-1}] \cdot [L]$, welche die Gleichgewichte zwischen den in der Lösung anwesenden Zwischengliedern ML, ML_2, ... ML_{n-1} bestimmt. Fälle von normalem Verhalten, von sterischer Behinderung und von Bahnstabilisierung werden betrachtet und in Beziehung gesetzt zu analytischen Bestimmungen der Absorptionsmessung, der Niederschlagsbildung und der Flüssigkeitsextraktion von Komplexen. Empfindlichkeitsprüfungen für die erstmalige Untersuchung von neuen Reagenzien werden beschrieben, und es werden Beziehungen aufgestellt zwischen der Beständigkeit von Metallkomplexen und 1. ihrer wahren Löslichkeit, 2. der Art des Metalles, 3. der Natur des Reagenses und seiner Säuredissoziationskonstante und 4. dem p_H-Wert der Ausfällung oder Extraktion.

Unabhängig von der Art des Liganden ist eine bestimmte Reihenfolge Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn maßgebend für die Beständigkeit der zweiwertigen Übergangsmetallkomplexe. Sie gilt nicht für andere Wertigkeiten oder Elemente. Es ist also eine gewisse gegenseitige Beeinflussung dieser Elemente bei Bestimmungen mittels gewöhnlicher „selektiver" Reagenzien unvermeidbar. Eine Art mehr spezifischer Reagenzien wird beschrieben und für sie die Bezeichnung „Ausnahmereagens" gewählt. Beispiele solcher Ausnahmereagenzien werden angegeben. Sie besitzen Absorptionsbanden von ungewöhnlichem Charakter, welche für analytische Zwecke wertvoll sein können. Solche Ausnahmeeigenschaften bestehen bei 2 : 2′-Dipyridyl und seinen Abkömmlingen beim Nachweis von Ferro-Eisen.

Reagenzien von solchem Aufbau, daß die „Ferroin"-Reaktion infolge sterischer Behinderung unmöglich wird, werden als Ausnahmereagenzien für Cupro-Kupfer angeführt, und es wird eine theoretische Begründung des hochspezifischen Charakters von Reagenzien der Art des „Neocuproin" vorgeschlagen. Neue Reagenzien, welche den Cinnolin(2-Azochinolin)-Ring enthalten, werden angegeben. Sie sind empfindlicher für Eisen und Kupfer als alle bisher beschriebenen.

In der Diskussion zu dem obigen Vortrag wird die Bezeichnung „Ausnahmereagens" oder „singulares" Reagens beanstandet und empfohlen bei der Unterscheidung „selektiv" und „spezifisch" zu bleiben, so wie sie die Internationale Union (I.U.P.A.C.) 1937 vorgeschlagen hat.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen erläutert R. J. P. Williams[1], an Hand theoretischer Überlegungen und an zahlreichen Beispielen, welchen Eigenschaften die brauchbaren organischen Reagenzien für bestimmte Metall-Ionen genügen müssen. Dies soll auch als Richtschnur beim Aufsuchen weiterer Reagenzien dienen. A. Schleicher.

o-Thiolacetylamino-p-nitrophenol[2] als analytisches Reagens. Das Reagens kann grundsätzlich 2 Bindungstypen bilden, einmal eine Ionenbindung mit Metallen durch die SH-Gruppe und zum zweiten eine Affinitätsbindung mit Metallen mittels der CO-Gruppe. F. Buscarós und J. Artigas[3,4] untersuchen die Anwendbarkeit der Verbindung für Zwecke der qualitativen und quantitativen Analyse. Die Reaktionen der Verbindung unterscheiden sich, wenn auch nicht prinzipiell, von der anderer Amide der Thioglykolsäure (Anilid, Thionalid). Bei p_H 1—2 werden gefällt: Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, As^{3+}, As^{5}, Au^{3+}, Pt^{4+}, Se. Bei p_H 3 fällt außerdem

[1] Analyst (London) **78**, 586—594 (1953). Morton College, Oxford.

[2] Herstellung der Verbindung vgl. F. Buscarós, J. Artigas und Capitán, An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **47**, 131 (1951); **48**, 183 (1952).

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 375—378 (1953). Inst. „Alonso Barba", Univ. Barcelona.

[4] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 379—386 (1953).

Bi^{3+}, bei p_H 3 fallen ferner Pb^{2+} und Cd^{2+}. Co^{2+} und Ni^{2+} fallen erst in ammoniakalischem Medium. Tl^+ wird aus KOH-alkalischer Lösung bei Gegenwart von CN abgeschieden. Die Reaktionen sind sehr empfindlich (Nachweisgrenzen für Cu, Co, Ni etwa 1 : 500000, für As^{III} 1 : 300000, Hg^{II} 1 : 200000, Ag 1 : 100000, Hg^{I} 1 : 16000.). *Von qualitativen Trennungsmöglichkeiten* werden angeführt: Ag-Pb, Ag-Tl, Hg-Pb, Cu-Cd, Cu-Sb, Hg-Cd, Hg-Tl, Ag-Cd, Cu-Zn, Cd-Zn. Außerdem kann das Verhalten des Reagenses gegenüber Oxydationsmitteln (CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, VO_3^-, SeO_3^{2-}, WO_4^{2-}, Phosphormolybdänsäure) in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung für die qualitative Analyse ausgewertet werden. – *Quantitative Metallbestimmungen*[1] können gravimetrisch oder jodometrisch durchgeführt werden. *Zur gravimetrischen Bestimmung von Silber* oder *Quecksilber* läßt man die essigsaure Lösung des Reagenses langsam in die auf 80° C erhitzte salpetersaure Lösung der Metallnitrate (p_H 1 – 2) fließen, filtriert in einem Glasfiltertiegel, wäscht mit Wasser, trocknet bei 105—110° C und wägt. Zur Umrechnung auf die Gewichte Ag bzw. Hg dienen die Faktoren F_{Ag} = 0,3055, F_{Hg} = 0,298. — *Zur jodometrischen Bestimmung von Cd* (*Ag, Hg*). versetzt man 150 ml heiße essigsaure Metallsalzlösung (p_H 4) mit der alkoholischen 1%igen Reagenslösung in 50%igem Überschuß, filtriert heiß und wäscht mit Wasser aus. Der gelbe Niederschlag wird dann in einer Flasche mit Schliffstopfen mit 50 ml Wasser, 10 ml 2 n Schwefelsäure und 25 ml 0,02 n Jodlösung versetzt. Man läßt 15—20 min im Dunkeln stehen und titriert dann den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung (am besten in CO_2-Atmosphäre unter Zusatz von etwas $NaHCO_3$) zurück. 1 ml 0,02 n Jodlösung entspricht 1,124 mg Cd. Der Analysenfehler beträgt etwa 0,5%. — Bei der *Kupferbestimmung* fällt man aus salpetersaurer Lösung (p_H 1—2) bei 80—85° C. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit 50 ml Wasser, 5 ml 5 n Schwefelsäure, 0,5 g KJ, 0,5 g NH_4SCN und 50 ml 0,02 n Jodlösung versetzt. Nach einer Ruhezeit titriert man mit 0,02 n Thiosulfatlösung zurück (mg Cu = ml 0,02 n J-Lösung × 1,272). IRMGARD SCHWEITZER.

α-Nitroso-β-naphthylamin verhält sich als analytisches Reagens nach Untersuchungen von A. OKÁČ und L. GRÁCOVÁ[2] ähnlich wie α-Nitroso-β-naphthol. Es gibt wie dieses mit Co, Ni, Cu und Pd definierte Verbindungen von den Zusammensetzungen $Co(C_{10}H_7ON_2)_3$ bzw. $Me(C_{10}H_7ON_2)_2$ (Me = Ni, Cu, Pd). Die Verf. beschreiben Verfahren zur gewichtsanalytischen Mikrobestimmung von Kobalt und zur amperometrischen Bestimmung von Kobalt und Nickel. In allen Fällen ist nur die alkoholische, aber nicht die essigsaure Reagenslösung verwendbar. Die Bestimmungen sind auf etwa ± 1,1% genau. — *Gravimetrische Kobaltbestimmung.* Man versetzt 1 ml der $Co(NO_3)_2$-Lösung, die etwa 3 mg Co enthalten soll, mit 5 Tropfen gesättigtem Bromwasser und 2 Tropfen 30%iger Natronlauge, löst den entstandenen Hydroxydniederschlag in möglichst wenig heißer Essigsäure, fällt mit 4 ml 1%iger alkoholischer Reagenslösung, saugt die Flüssigkeit nach 1 Std durch ein Filterstäbchen ab, wäscht zunächst mit Salzsäure (1 : 1), dann mit Ammoniakwasser (1 : 5), schließlich mit heißem Wasser, trocknet 2 Std bei 105° C und wägt. — *Amperometrische Co- und Ni-Bestimmung.* Man leitet durch ein Gemisch von 10 ml Wasser, 10 ml 0,1 n Essigsäure-Acetatpuffer (p_H 6,2) und 15 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung 10 min lang Stickstoff, fügt 0,5 ml etwa 0,01 n $CoSO_4$- bzw. $NiSO_4$-Lösung hinzu und titriert mit 0,01 m alkoholischer Reagenslösung. Da das Halbstufenpotential von Co (Ni) unter diesen Umständen — 1,20 V gegen die Normalkalomelelektrode beträgt, erhält man bei Anlegen einer äußeren EMK von 1,84 (1,85) V eine ∨-förmige, bei 0,28 V eine ⎽⎽/-förmige Titrationskurve.

H. KURTENACKER.

[1] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **49**, 379—386 (1953).

[2] Chem. Listy **47**, 367—372 (1953) [Tschechisch]. Univ. Brünn.

An Stelle der üblichen Reagenslösungen imprägnierte „Granules" zu verwenden schlägt E. DANNENBERG[1] vor. Granules sind schwammartige Gebilde aus reinem SiO_2, die sich vorzüglich als Träger für Reagenzien (Indicatoren, Farbstoffe, Oxydations- oder Reduktionsmittel, p_H-Mischungen usw.) eignen. Statt Reagenslösungen angewandt bringen die imprägnierten Granules den Vorteil, daß man tragbare Mikrolaboratorien konstruieren kann, die das Gleiche leisten können, wie ein großes mit Lösungen ausgerüstetes Laboratorium. Voraussetzung ist allerdings, daß die Träger absolut rein und unlöslich sind. Im allgemeinen beladet man 20 g Träger mit 1 g Reagens. Eine größere Anzahl üblicher Nachweisreagenzien, die sich zum Aufbringen auf Träger eignen, sind im Original zusammengestellt.

K. BRODERSEN.

Über die Entwicklung auf dem Gebiet der mikroanalytischen und mikrochemischen Geräte und Apparaturen in den vergangenen 10 Jahren geben J. T. STOCK und M. A. FIEL[2] an Hand von 41 Abbildungen einen ausführlichen Überblick. Besprochen werden verschiedene Arten von Rührvorrichtungen, Hilfsmittel zur anorganischen Analyse, zur organischen präparativen und analytischen Chemie (unter anderen eine Glasbalken-Mikrowaage), elektrochemische Mikrogeräte (zur Polarographie, amperometrischen und konduktometrischen Titration, p_H-Messung), Volumenmeßgerate und -vorrichtungen und verschiedene allgemein brauchbare Hilfsmittel, wie ein kontinuierlich anzeigendes oder schreibendes Mikromanometer, ein Apparat zur Herstellung von doppelt destilliertem Wasser usw. (88 Literaturhinweise, meist auf Arbeiten der Verfasser). F. NEUMANN.

Die Eignung der Präzisions-Wägepipette nach PREGL zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten wurde von A. HAACK und GERTRUDE WIESER[3] mit dem Ergebnis überprüft, daß die Pipette als derzeit einfachstes und genauestes Gerät für den genannten Zweck anzusehen ist. H. KURTENACKER.

Den Gegenstromverteilungsapparat nach L. C. CRAIG, W. HAUSMANN, E. H. AHRENS jr. und E. J. HARFENIST[4] hat F. C. HICKEY[5] durch Zusatzgeräte und -vorrichtungen weiter verbessert. Zur Vermeidung von Brandgefahr bei Verwendung leichtentzündlicher Lösungsmittel werden die beweglichen Teile nicht durch einen Elektromotor, sondern durch eine Vakuumkolben-Saugvorrichtung angetrieben, und das elektrische Zeitschaltwerk kann in einem Nebenraum aufgestellt werden. Der automatisch gesteuerte Operationscyclus umfaßt 15maliges Schütteln der Röhrchen mit den Substanzlösungen während 2 min, einen Stillstand von 1 min zur Trennung der Phasen und schließlich ein Kippen der Röhrchen in die waagrechte Lage, damit die oberen Schichten abfließen, wobei auch der Fraktionensammler einen Schritt weiterrückt. Die Apparatur ist im Original an Hand von 3 Zeichnungen mit allen Konstruktionsmerkmalen ausführlich beschrieben, worauf hier verwiesen werden muß. F. NEUMANN.

Einen Laboratoriumstisch, bei dem die Leitungen für Gas, Wasser, Strom, Dampf usw. nicht unter dem Tisch, sondern im Tischaufsatz leicht zugänglich und daher leicht auswechselbar untergebracht sind beschreibt L. UNTERSTENHÖFER[6].

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 310—316 (1953). Hospital Mixto, Santiago del Estero (Argentinien).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 89—118. Norwood Techn. College, London.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 117—121.

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1236 (1951); vgl. diese Z. **136**, 443 (1952).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1993 (1952). Providence College, Providence, R. I. (USA).

[6] Chemie-Ing.-Techn. **25**, 510—511 (1953). B.A.S.F., Ludwigshafen.

Da der Tisch in der Fabrik komplett hergestellt werden kann, wird die Handarbeit weitgehend durch Maschinenarbeit ersetzt, wodurch eine erhebliche Preissenkung gegenüber den bisherigen Konstruktionen erzielt wird. Der Tisch hat sich bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, gut bewährt, verschiedene deutsche Gebrauchsmuster sind angemeldet. G. Denk.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Für die Bestimmung kleiner Gehalte an wasseraktiven Hydriden in Salzen, die Basen enthalten, geben M. D. Banus und J. B. Vetrano[1] eine Mikroapparatur an, mit welcher 1—5 m Mole MHx in 100 g Probe auf 2% genau bestimmt werden können. Bei Gehalten über 5 m Mol ist die Genauigkeit besser. Der Apparat und seine Anwendung werden eingehend beschrieben. Der Apparat besteht aus einer Entwicklungsflasche, einem Entbindungsrohr, einer 25 ml-Bürette und einem Niveaurohr mit Gummischlauch. An einem Beckmann-Differentialthermometer wird die Temperatur gemessen. Die Ausführung wird in einem Dunkelraum vorgenommen, da Schwankungen von 1° C bereits einen Fehler von 0,08 ml H_2 hervorrufen. Es werden durchschnittlich weniger als 3 ml H_2 freigesetzt. Das analytische Ergebnis wird in mMol/100 g Probe ausgedrückt. — Die Verunreinigung durch Hydroxyde und Oxyde kann nach beendeter Hydrolyse durch Titration mit Säure bestimmt werden. A. Schleicher.

Die Bestimmung von Silber in Submikrogrammengen durch Bestimmung *des katalytischen Effektes von Ag^+ auf die Persulfatoxydation* des Mn^{++} zum MnO_4^- schlagen A. L. Underwood, A. M. Burrill und L. B. Rogers[2] vor. Es lassen sich so *bis zu 0,01 μg Silber erfassen*. Die Verf. schließen sich an eine von I. M. Kolthoff und R. S. Livingston[3] vorgeschlagene Methode an. G. Siani hat diese Bestimmung gleichfalls untersucht[4]. — *Ausführung bei Mengen unter 0,25 μg Silber*: Man mischt in einem Zentrifugenglas 1 ml Phosphorsäure (1 : 1), 1 ml einer 6×10^{-3} m Mangan(II)-sulfatlösung und einen aliquoten Teil der zu bestimmenden Silberlösung, bringt das Gesamtvolumen auf 10 ml, fügt 2 g $K_2S_2O_8$ zu, hängt für 10 min in ein siedendes Wasserbad und überträgt hierauf rasch in ein Eisbad. Gleichzeitig behandelt man ebenso mindestens 3 Vergleichsproben mit bekannter Silbermenge. Unter gelegentlichem Umschütteln beläßt man 20 min in dem Eisbad, zentrifugiert, pipettiert die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab und mißt die Absorption bei 525 mμ. Die im Original angegebene Eichkurve ist für Mengen bis etwa 0,25 μg Ag. Die Genauigkeit beträgt bei 0,05 μg Ag ± 7%, bei 0,1 μg Ag ± 3%. — Für Mengen von *0,25 bis 1,2 μg Ag* soll die Reaktion bei 80° C ausgeführt werden. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 2—3%. *Mengen bis 60 μg Ag* werden bei *60° C* unter Rühren bestimmt. Co^{II} und Pd^{II} stören bei 10fachem Überschuß in bezug auf das vorhandene Silber. Na_2SO_4 und $NaClO_4$ beeinflussen die Absorption etwas. Als Vergleichslösung bei der Extinktionsmessung dient destilliertes Wasser.

K. Brodersen.

Über die Ätherextraktion der Metallhalogenide der Elemente der IIIb-Gruppe stellten H. M. Irving und F. J. C. Rossotti[5] eingehende Untersuchungen an.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1268—1269 (1953). Metal Hydrides, Inc., Beverly, Mass. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1597—1601 (1952). Massachussetts Inst. of Technol. Cambridge, Mass. (USA).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 209 (1935); vgl. diese Z. **106**, 104 (1936).

[4] Ann. Chimica **40**, 55 (1950).

[5] Analyst (London) **77**, 801—812 (1952). Inorg. Chem. Lab., Oxford (England).

Besonders wird die Ätherextraktion der *Bromide und Jodide von Gallium und Indium* sowie der Halogenide von Thallium aus den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren in Abhängigkeit der Säurekonzentration geprüft. Die Verf. verwenden für die Analyse die Radioisotope des ^{72}Ga (T = 14,1 h), ^{114}In (T = 48 d) und des ^{204}Tl (T = 2,7 a). Die Untersuchungen erfolgen im Flüssigkeitszählrohr. Hier werden bei Berücksichtigung der verschiedenen Strahlung der einzelnen Isotope und der geänderten Dichte der zu messenden Lösung Korrekturen der Zählrate notwendig. Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen das bereits über die Extrahierbarkeit der Metallhalogenide Bekannte und zeigen darüber hinaus, daß *Indium* als Jodid aus HJ (0,5—2,5 n) *vom Galliumjodid getrennt* werden kann. Anwesende Fremdstoffe wie KBr, KCN, KF, Citronensäure, Na_2HPO_4 bis herauf zu 0,5 m stören die Extraktion nicht. Wie zu erwarten ist, beeinträchtigt die Anwesenheit von Cl^--Ionen die Extraktion in geringem Ausmaß. Bemerkenswert ist, daß sich In aus 1,5 m HCl-Lösung, welche 1,5 m an KJ ist, zu 99,5% extrahieren läßt. Weiterhin wurde gefunden, daß Fe-Jodid und Be-Jodid unter diesen Bedingungen praktisch nicht extrahierbar ist, und daß der Weg geeignet sein dürfte, Indium in Gegenwart dieser Metalle zu bestimmen. Freie Jodwasserstoffsäure kann ebenso gut durch H_2SO_4 (1—7 n), die 1,5 m an KJ ist, ersetzt werden. Schließlich wurden noch orientierende Untersuchungen an den Jodiden der Elemente Be, Fe, Al, Mo, W, Bi, Cu, Zn, Hg, Cd, Sn durchgeführt, wobei spektrographische Analysenmethoden Verwendung fanden. Die Befunde werden in übersichtlichen Kurvendarstellungen zusammengefaßt und beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. W. Herr.

Der Verlauf der Titrationskurve von Cyanid mit Silbernitratlösung wird von J. E. Ricci[1] theoretisch untersucht, um den Inflexionspunkt der Kurve und seine Lage im Verhältnis zum Äquivalenzpunkt und zu dem Punkt festzustellen, an welchem der AgCN-Niederschlag zuerst erscheint. Der Titrationsverlauf wird unter zweierlei Bedingungen verfolgt, nämlich in rein wäßriger Lösung von KCN und in ammoniakalischer Lösung. Für beide Fälle werden die Gleichungen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten entwickelt. Das umfangreiche mathemathische Material eignet sich nicht zur kurzen Wiedergabe und möge deshalb im Original eingesehen werden. H. Kurtenacker.

Cyanoferrat(II) neben Cyanid bestimmen F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Bolle[2] durch Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung, wobei Ferrophenanthrolin als Endpunktsanzeiger verwendet wird. Diese Titration, die der klassischen Methode (Titration mit Permanganat nach Entfernung von HCN durch Einleiten von CO_2) vorzuziehen ist, kann selbst in Anwesenheit größerer Mengen CN durchgeführt werden, da weder in saurem noch in alkalischem Medium Cyanid oxydiert wird. Die Titration muß jedoch schnell und an einem gut gelüfteten Platz durchgeführt werden (Entwicklung von HCN). In gleicher Weise können auch andere reduzierende Substanzen (z. B. H_2O_2) in Gegenwart von CN mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert werden. Die Analysengenauigkeit beträgt − 0,1 bis + 0,2% rel. Man verdünnt die zu titrierende Lösung in einem Erlenmeier-Kolben auf 100 ml, setzt 5 ml 12 n Salzsäure oder 6 ml 10 n Schwefelsäure und 2 Tropfen Ferrophenanthrolinlösung zu und titriert mit Cer(IV)-sulfatlösung bis um Farbumschlag. H. Schmidt.

Mikronachweis von Hydrazin. Hydrazin läßt sich nach F. Feigl und W. A. Mannheimer[3] dadurch nachweisen, daß essigsaure, acetatgepufferte Hydrazin-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1650—1656 (1953). New York Univ., New York (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 302—303 (1952). Univ. Madrid.

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 50—52 (1953). Min. Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

lösung mit Salicylaldehyddampf Salicylaldazin bildet, das im festen Zustand im UV-Licht intensiv gelbe Fluorescenz zeigt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 μg, die Grenzkonzentration 1 : 500000. Bei Beachtung der folgenden Arbeitsvorschrift sind 0,1 μg Hydrazin neben 5000 μg Hydroxylamin nachweisbar. — *Ausführung.* In einen Porzellantiegel werden einige Tropfen Salicylaldehyd gebracht und der Tiegel mit einem Filterpapierscheibchen bedeckt, das mit einem Tropfen der mineralsauren, acetatgepufferten Probelösung angetüpfelt wurde. Je nach Menge an Hydrazin zeigt der Tüpfelfleck im UV-Licht sofort oder nach wenigen Minuten eine mehr oder weniger intensive, gelbe Fluorescenz, die auch nach Baden des Papiers in verd. Schwefel-, Salz- oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei Mengen bis zu 10 μg Hydrazin neben Hydroxylamin zeigt sich die Fluorescenz nach 1—2 min langer Einwirkung von Salicylaldehyddampf. Die Einwirkungszeit ist auf 10 bis 15 min auszudehnen, wenn kleinere Hydrazinmengen neben viel Hydroxylamin nachzuweisen sind, außerdem muß anschließend das Filterpapier in Wasser oder 0,5 n Essigsäure gebadet werden, um das entstandene Salicylaldoxim, das die Fluorescenz auslöscht, zu entfernen. H. Schmidt.

Ein weiterer Mikronachweis von Hydrazin kann nach F. Feigl und W. A. Mannheimer[1] darauf gegründet werden, daß *p-Dimethylaminobenzaldehyd* mit Hydrazinsalzen eine gelb bis orange gefärbte chinoide Verbindung der Zusammensetzung

bildet. Führt man die Reaktion auf Filtrierpapier durch, so wird der Farbfleck nicht gelb, sondern rot und außerdem tritt noch eine charakteristische Fluorescenz auf. Offensichtlich findet eine Adsorption des chinoiden Kations am Filtrierpapier statt. — *Ausführung.* Die Reagenslösung wird bereitet durch Auflösen von 0,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 20 ml Alkohol und 2 ml konz. Salzsäure. Ein Tropfen dieser Lösung wird in einem Mikroreagensglas mit 1 Tr. der Probelösung vermischt und auf Filtrierpapier (Sch. & Sch. 589) gebracht. Der Tüpfelfleck wird in verdünnter Salzsäure (1 : 250) gebadet und im UV-Licht betrachtet; bei Anwesenheit von Hydrazin fluoresciert er lachsfarbig, nach Baden in Ammoniak (1 : 10) blaugrün. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,001 μg Hydrazin, die Grenzkonzentration bei 1 : 50000000. Soll Hydrazin in sehr konzentrierten Lösungen von Hydroxylaminsalzen nachgewiesen werden, so ist die Aldehydkonzentration in der Reagenslösung zu verzehnfachen (4 g statt 0,4 g Dimethylaminobenzaldehyd). G. Denk.

Substituierte Benzidine und verwandte Verbindungen als Reagenzien zur Fällung von Sulfaten. Nachdem R. Belcher und A. J. Nutten[2] gezeigt hatten, daß die Sulfate des 4-Amido- und des 4,4′-Diamidodiphenyls die Löslichkeit des Sulfats von Benzidin (p-Diamidodiphenyl) nicht unterschreiten, stellten R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen[3] 4-Amido-4′-halogendiphenyle her; es konnte ermittelt werden, daß von den vier verschiedenen Halogendiphenylen (F, J, Br, Cl) für die praktische Verwendung in der Bestimmung von SO_4^{2-} nur das 4-Amido-4′-chlordiphenyl in Betracht kommt. Sein Sulfat besitzt die geringste Löslichkeit und kommt damit derjenigen des $BaSO_4$ nahe. Es kann aber auch zur schnellen und genauen alkalimetrischen Bestimmung des Sulfat-Ions verwendet

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 355—358 (1953).

[2] J. chem. Soc. (London) **1951**, 544; vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[3] J. chem. Soc. (London) **1953**, 1334—1337. Univ. Egdbaston, Birmingham (England).

werden, da seine Base durch NaOH freigesetzt wird. Man fällt den Niederschlag ähnlich wie bei der Benzidinmethode, wäscht 2—3mal mit wenig Wasser, verteilt dann in Wasser und titriert mit 0,05—0,1 n Alkali mit Mischindicator aus Phenolrot und Bromthymolblau bis zum Farbumschlag. — In einer Reihe von Versuchen wurden Sulfatgehalte von 2,53—101,32 mg SO_4^{2-} mit großer Übereinstimmung wieder ermittelt. Dabei ist der Einfluß von Fremd-Ionen nur sehr gering. So stören Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, Acetat-, Citrat- und Tartrat-Ion selbst in 20fachem Überschuß nicht. Oxydierende Stoffe, mit Ausnahme von Perhydrol (5 ml 30%ig), zersetzen das Reagens. Zink, Kupfer und Magnesium bilden lösliche Komplexe, aber beeinflussen die Resultate nicht, wenn sie nicht in mehr als 10fachem Überschuß vorhanden sind. Eisen(III), Chrom(III), Ca und die Alkalimetalle stören selbst im 20fachen Überschuß nicht. Al^{III} bildet einen unlöslichen, sulfathaltigen Komplex, dessen Bildung aber durch Zugabe von Weinsäure umgangen werden kann. Phosphate, Tellurite, Selenate und Oxalate bilden unlösliche Salze. Erstere können aber zuvor als Calcium- oder Zinkphosphate beseitigt werden. — Das verbrauchte Reagens kann fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden. A. Schleicher.

Molybdän. *Eine photometrische Bestimmungsmethode* gründet G. Straub[1] auf die Reaktion mit *2,3,7-Trioxy-9-phenyl-6-fluoron*. H. J. Cluley[2] hatte dieses Reagens bereits zur photometrischen Germaniumbestimmung vorgeschlagen. Der Molybdänkomplex scheidet sich aus wäßriger Lösung als kolloider Niederschlag ab, der sich aber in Alkohol mit rosa Farbe löst. Der größte Unterschied zwischen den Extinktionen des Komplexes und der Reagenslösung zeigt sich bei 510 mμ, daher werden die Messungen im Monochromator bei dieser Wellenlänge, bei anderen Photometern mit dem Filter S 53 durchgeführt. 0,3 g des Reagenses löst man in 850 ml Alkohol und 50 ml Schwefelsäure (1 : 6) und ergänzt mit Alkohol auf 1000 ml. Zur Bestimmung wird eine 25—500 μg Mo enthaltende Lösung gegen Lackmus neutralisiert, auf 5 ml eingeengt, mit 15 ml Reagenslösung versetzt, mit Alkohol auf 50 ml erganzt und nach 15 min photometriert. Da die Extinktion nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, ist eine Eichkurve nötig. Die Farbe ist beständig und von der Säurekonzentration wenig abhängig. J. Plank.

Die Bestimmung von 5- und 6wertigem Molybdän nebeneinander kann nach J. Ibarz-Aznárez und P. Miró-Plans[3] durchgeführt werden, indem man in einer Probe das Gesamtmolybdän in bekannter Weise als Sulfid fällt und als Oxyd wägt und in einer zweiten Probe nach Zufügen von 5—10 ml konzentrierter Schwefelsäure mit Cer(IV)-sulfatlosung und Ferroin als Indicator das 5wertige Molybdän titriert. Irmgard Schweitzer.

Fluor. *Für die Bestimmung kleiner Mengen Fluor-Ion* durch Titration mit Eisen(III)-salzlosung stellte L. Sommer[4] die in der folgenden Arbeitsvorschrift enthaltenen optimalen Bedingungen fest, unter welchen weniger als 10 mg Fluor auf 1% genau erfaßt werden können. Man versetzt 10—15 ml der zu untersuchenden Lösung (p_H 5—6) mit 2 mg NaCl, 10 ml 96%igem Alkohol und 5 Tropfen 20%iger KSCN-Lösung, titriert mit 0,05 n $FeCl_3$-Lösung (die 0,01 n salzsauer ist) bis zur schwach gelben Färbung, bedeckt dann mit Äthyläther und titriert unter starkem Schütteln weiter, bis die erste rotliche Färbung gegen einen weißen Hintergrund zu beobachten ist. Es ist wichtig, die angegebenen p_H-Grenzen genau einzuhalten,

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 100—103 (1953) [Ungarisch, m. dtsch. Zus.fass.]. Univ. Veszprém (Ungarn).

[2] Analyst (London) **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954).

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **48**, 758—762 (1952). Univ. Barcelona (Spanien).

[4] Chem. Listy **47**, 906—907 (1953) (Tschechisch). Univ. Brünn.

da bei $p_H < 5$ zu niedrige Resultate erhalten werden, in neutraler Lösung aber Hydrolyse der Eisensalze eintritt. Ein größerer Rhodanidüberschuß als angegeben stört ebenfalls. H. KURTENACKER.

T. RAMAKRISHNAN und K. VENKATRAMANAN[1] machen auf eine *Störung des Fluornachweises* mit Zirkon-Alizarinlack *in Leitungswasser* aufmerksam, die mitunter eintritt, wenn Pflanzenkohle (aus Reishülsen) zum Filtrieren des Leitungswassers verwendet wurde. Durch Papierchromatographie mit Butanol-Essigsäure-Wassergemisch ergab sich, daß die störende Substanz sehr wahrscheinlich Zuckersäure ist, die in kleiner Menge aus der Kohle eluiert wird. H. ZELLNER.

Zum schnellen Nachweis von Bromiden in Alkalijodiden empfehlen O. CARBALLIDO, R. MAFALDA und J. GONZÁLEZ-CARREÓ[2] folgende Arbeitsweise: Man versetzt die Lösung von 0,5 g Substanz in 5 ml Wasser mit 10 ml konzentrierter Salzsäure und 3 ml Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, fügt 0,40 g KJO_3 zu und schüttelt kräftig durch. Eine Rotfärbung der Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoffphase durch Jodbromid gilt als positiver Ausfall der Reaktion. 1% an Bromiden kann so sicher nachgewiesen werden. Die Intensität der Färbung kann auch zur quantitativen Schätzung benutzt werden. — Von den quantitativen *Bestimmungsmöglichkeiten des wahren Jodidgehaltes* wird die Jodcyanidmethode von R. LANG[3] empfohlen. IRMGARD SCHWEITZER.

Bei der argentometrischen Titration von Bromid setzt E. RANCKE-MADSEN[4] eine kleine Menge freies Brom hinzu und benutzt dann einen Redoxindicator zur Erkennung des Äquivalenzpunktes. Das Verfahren entspricht der bekannten argentometrischen Jodidbestimmung in Gegenwart einer kleinen Menge von freiem Jod, wobei Stärke oder o-Dianisidin als Redoxindicatoren dienen. Wegen des höheren $2\,Br^-/Br_2$-Potentials muß im Falle der Bromidbestimmung ein Indicator mit dem Umschlagsintervall 1,30—1,35 V verwendet werden. Nitroferroin erscheint dafür geeignet, da es im Bereich von 1,30 V seine Farbe ändert. Sein Umschlagsbereich sinkt aber in stark saurer Lösung etwas. — *Ausführung.* 20 ml Wasser werden mit 5 ml 4 m Salpetersäure angesäuert, man gibt 2 Tropfen 0,025 m Nitroferroinlösung, 2 Tropfen (= 0,10 ml) gesättigtes Bromwasser und wenige Tropfen einer 0,1 m KBr-Lösung hinzu und versetzt dann tropfenweise mit 0,1 m $AgNO_3$-Lösung, bis der Farbumschlag von rot nach fast farblos (schwach violett) eintritt. Zur Kontrolle kann man nochmals je 1 Tropfen KBr-Lösung und $AgNO_3$-Lösung bis zum Umschlag hinzufügen. Dann setzt man die Probelösung hinzu und titriert auf weißem Untergrund unter Umschwenken mit 0,1 m $AgNO_3$-Lösung, bis die Farbe des Niederschlages von rot nach gelb umschlägt. Dieser Umschlag ist bei künstlichem Licht schwer beobachtbar. Die Resultate liegen im Mittel um 0,1% zu hoch. Jodid und Chlorid dürfen nicht zugegen sein. BARBARA GRÜTTNER.

Kobalt. *Zum Mikronachweis von Kobalt* eignet sich nach A. DE SOUSA[5] der intensiv grün gefärbte Peroxykomplex, der aus Kobaltsalzlösungen, Wasserstoffperoxyd und Natriumhydrogencarbonat entsteht. 5—10 μg Kobalt können in einem Tropfen sicher erkannt werden. Die Ionen Cu^{++}, Fe^{3+}, JO_3^- und $Fe(CN)_6^{4-}$ stören die Reaktion und müssen entfernt werden, einige andere, wie Zn^{++}, Ti^{4+}, WO_4^{--}, MoO_4^{--}, Ni^{++}, SnO_2^{--}, Ag^+, Hg^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}, Mn^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ca^{++} und Al^{3+}

[1] J. Indian. chem. Soc. **30**, 139—142 (1953). Indian Inst. of Science, Bangalore.

[2] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **48**, 409—414 (1952). Inst. „Alonso Barba" C. S. I. C., Santiago (Spanien).

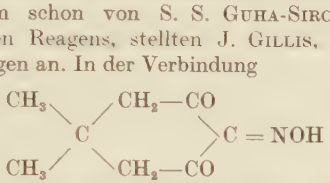
[3] Vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26).

[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 741—744 (1953). Techn. Univ. Kopenhagen.

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 352—354 (1953). Inst. Super. Tecnico, Lissabon (Portugal).

vermindern die Empfindlichkeit auf rund $^1/_{10}$. — *Ausführung.* Nach Entfernung der störenden Ionen wird ein Tropfen der neutralen oder schwach sauren Kobaltsalzlösung auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen gesättigter $NaHCO_3$-Lösung vermischt und ein Tropfen 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zugegeben. Nach einigen Sekunden, bei sehr wenig Co erst nach einigen Minuten, zeigt sich die grüne Färbung, die dann unverändert bestehen bleibt.

Über den Nachweis und die mikrogravimetrische Bestimmung von Kobalt mit *Isonitrosodimedon*, einem schon von S. S. Guha-Sircar und S. C. Bhattacharya[1] vorgeschlagenen Reagens, stellten J. Gillis, J. Hoste und J. Pijck[2] eingehende Untersuchungen an. In der Verbindung



kann das H der NOH-Gruppe durch $^1/_3$ Co^{III} ersetzt werden. — Zum Nachweis von Kobalt bringt man auf den Objektträger 1 Tr. der zu untersuchenden Lösung und 1 Tr. einer 1%igen wäßrigen Reagenslösung. Bei Anwesenheit von Co bilden sich rote doppelbrechende, zu Rosetten aggregierte Kristalle. Die Reaktion ist empfindlich ($p_D = 5$) und selektiv, die meisten Ionen stören nicht. Bei Gegenwart von Hg^{2+} und Ag^+ muß ein großer Überschuß an Reagenslösung verwendet werden. Eisen ergibt eine störende Blaufärbung, UO_2^{2+} einen gelben Niederschlag, jedoch können diese Ionen durch Fluorid maskiert werden. — Zur mikrogravimetrischen Bestimmung werden 3 ml Lösung, die 0,5—3 mg Co enthalten soll, auf 40—50° C erhitzt und bei p_H 5,3 bis 6,9 tropfenweise mit einem 120—200%igen Überschuß einer 1%igen wäßrigen Lösung von Isonitrosodimedon versetzt. Damit das Co^{II} durch Luft quantitativ zu Co^{III} oxydiert wird, läßt man die Fällung noch 10 min bei 40—50° C stehen und anschließend $2^1/_2$ Std in Eiswasser. Dann wird filtriert und 3mal, bei Gegenwart von Fremd-Ionen 5mal mit je 1 ml Eiswasser gewaschen. Der Niederschlag, der bis 260° C unzersetzt bleibt, wird 15 min bei 150—160° C getrocknet. — Fe^{2+}, Fe^{3+} und Ag^+ müssen vor der Co-Bestimmung entfernt werden. Na^+, Ca^{2+}, K^+, NH_4^+, Li^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} und Ni^{2+} stören auch in 10fachem Überschuß nicht. G. Denk.

Über die colorimetrische Bestimmung des Kobalts mit Nitroso-R-salz stellten F. Burriel und R. Gallego[3] neue Versuche an. Die Schwierigkeit bei dieser Bestimmung liegt in der Zerstörung des überschüssigen Reagenses, das sonst durch seine Eigenfärbung stören würde. Der folgende Weg erwies sich als der beste: Man versetzt die schwefelsaure Lösung des Kobaltsalzes mit 2 ml Wasser und 2 Tr. Phenolphthaleinlösung, fügt 20%ige Kalilauge tropfenweise bis zur Rotfärbung, dann 0,25 n Salzsäure bis zur Entfärbung zu und versetzt noch mit 0,8 ml (10 Tr.) der Säure im Überschuß. Nach Zugabe von 4 ml Reagenslösung (s. unten) wird 1 min gekocht und dann abgekühlt. Zur Zerstörung des Reagensüberschusses gibt man 2 ml konz. Salzsäure, 2 ml gesättigtes Bromwasser oder 2 ml einer Bromat-Bromidlösung zu, kocht nach 8—10 min erneut 2 min, entfernt den Bromrest mit 1 Tr. 10%iger Na_2SO_3-Lösung, kühlt, füllt auf 25 ml auf und mißt die Extinktion bei 420 mμ gegen Wasser. Ein Blindversuch mit den Reagenzien wird gleichzeitig ausgeführt. Es empfiehlt sich, nach Zugabe des Nitroso-R-Salzes im Dunkeln oder

[1] J. Indian chem. Soc. **18**, 155 (1941).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 244—253. Univ. Gent (Belgien).

[3] An. Real. Soc. espaň. Física Quím., Ser. B **48**, 793—800 (1952). Inst. Fisiol. Vegetal, C.S.J.C., Madrid (Spanien).

jedenfalls nicht im direkten Licht zu arbeiten. Der Kobaltgehalt wird einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen. — Fremde Lösungsbestandteile beeinflussen nach F. Burriel und R. Gallego[1] die Kobaltbestimmung in folgender Art: K_2SO_4 erniedrigt die Extinktion der Kobaltlösung; man soll also darauf achten, daß stets die gleiche Menge K_2SO_4 zugegen ist. KCl hat nur eine geringe, zu vernachlässigende Wirkung, Natriumacetat stört gar nicht. Von Fremdmetallen geben Cu, Fe, Ni ebenfalls gefärbte Komplexe mit Nitroso-R-salz. Die Komplexe werden zwar mit Bromwasser zerstört, doch machen sich große Metallmengen (über 300 mμ Cu, 200 μg Fe oder 150 μg Ni) durch Bindung von Nitroso-R-salz störend bemerkbar. Zn, Mo, V, Mn stören nicht in Mengen bis zu 200 μg, von Cr sind Mengen bis zu 4000 μg ohne Einfluß. — *Reagenslösung.* Man löst 25 mg Nitroso-R-salz in wenig Wasser, fügt eine Lösung von 20 g Natriumacetat und 4,5 ml 0,25 n Salzsäure zu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf.

Irmgard Schweitzer.

R. Gallego, W. B. Deijs und J. H. Feldmeijer[2] verwenden das beschriebene Verfahren zur *Bestimmung von Kobaltspuren in pflanzlichem Material, in Bodenauszügen, Futtermitteln, Dünger u. ä.* Störende Stoffe werden entfernt, indem man das Kobalt selektiv als Dithizonat extrahiert. — *Ausführung.* Man befeuchtet 2—5 g des getrockneten und gemahlenen Materials mit 10 ml Wasser, setzt portionsweise 15 ml eines Gemisches (1 : 2) von Schwefelsäure (D 1,84) und Salpetersäure (D 1,4) zu, digeriert zunächst bei mäßiger Wärme (unter jeweiliger Beigabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure zum Aufhellen) und dann bei vergrößerter Flamme bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Aus der nun klaren Lösung verjagt man den Überschuß an Salpetersäure, verdünnt mit 20 ml Wasser und erhitzt noch 1 Std lang auf dem Wasserbad, um auch die gebildete Nitrosylschwefelsäure zu zersetzen. — Nach neuem Zusatz von 20 ml Wasser und Versetzen mit 15 ml einer 20%igen Natriumcitratlösung schüttelt man im Scheidetrichter mit 30 ml einer 0,2%igen Dithizonlösung in gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff. Dabei fügt man 6—8 Tr. 0,1%iger Phenolphthaleinlösung und so viel 25%iges Ammoniak zu, daß sich die wäßrige Phase nach kräftigem Umschütteln (1 min lang) rot färbt (p_H 8—9). Nach der Trennung der Schichten überführt man den Dithizonauszug in einen langhalsigen 100 ml-Kolben und wiederholt das Ausschütteln mit kleinen Anteilen Dithizonlösung, bis das Reagens grün bleibt. Aus den gesammelten Extrakten destilliert man CCl_4 im Wasserbad ab, fügt zum Rückstand 0,2 ml Schwefelsäure (D 1,84) sowie 0,2 ml Salpetersäure (D 1,4), erwärmt im geneigten Kolben über kleiner Flamme, bis die Masse schwarz wird und setzt das Erwärmen unter tropfenweiser Zugabe von Salpetersäure bis zur völligen Zerstörung des Dithizons fort. Nach Verdünnen mit 5 ml Wasser raucht man (gegebenenfalls wiederholt) bis zum völligen Verschwinden der Salpetersäure ab. Nach Zugabe von 2 ml Wasser und 2 Tr. Phenolphthaleinlösung neutralisiert man mit 20%iger Kalilauge und verfährt weiter wie oben beschrieben. — *Anorganische Materialien* werden nach Einwaage von 1—3 g mit Salzsäure-Salpetersäure (5 + 5 ml) und etwas Wasser gelöst, die Lösung wird eingedampft und dann wie vor weiterbehandelt.

W. Gottwald.

Über die Bestimmung von Kobalt als Nitroso-R-Salzverbindung mit und ohne Chromatographieren berichten H. W. Berkhout und G. H. Jongen[3]. Ohne An-

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B **48**, 801—805 (1952).

[2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 987 (1952). Inst. Centr., Rech. Agronom., Wageningen (Holland).

[3] Chem. Weekbl. **1953**, 506—508 [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht (Holland).

wendung der Chromatographie kann man etwa 10 μg Co neben 4 mg Fe, Cu, Al, Zn, Pb, Ca, Mg, neben 2 mg Mn oder 0,1 mg Ni bestimmen. Mit Chromatographie ist noch 1 μg Co neben großen Mengen an Fremdstoffen (100 mg Knochenmehl usw.) zu erfassen. Das Verfahren wird besonders für die *Bestimmung von Kobaltspuren in organischen Materialien* empfohlen. *Beim Arbeiten ohne Chromatographieren* schließt man 1 g Substanz mit 20 ml Salpetersäure (D 1,37) und 10 ml Salzsäure (D 1,19) durch 15minutiges Kochen auf, fügt nach Abkühlen einige Spatelspitzen Ammoniumfluorid zu, kocht 5 min, kühlt ab, fügt 5 ml konz. Schwefelsäure hinzu und kocht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Man füllt dann in einem 250 ml-Meßkolben bis zur Marke auf. In einem 10 ml-Meßkolben mischt man 5 ml Abnahme mit 1 ml Citratpufferlösung (173 g Citronensäure und 537 ml 10%iges Ammoniak zu 1 l) und einigen Tr. 0,5%iger Phenolphthaleinlösung, fügt etwas Natronlauge bis zur Rotfärbung zu und schließlich 1 ml 1%ige Nitroso-R-Salzlösung. Man erwärmt 5 min in einem siedenden Wasserbad und kühlt 2 min in kaltem Wasser. Nach Zugabe von 1 ml Salpetersäure (D 1,37) wird in der gleichen Weise erwärmt und abgekühlt. Dann gibt man 1 ml 4,5%ige Hexametaphosphatlösung hinzu und füllt auf 10 ml auf. Nach höchstens 15minutigem Stehen mißt man die Farbe in einem Colorimeter mit Filter 565 mμ gegen eine Blindprobe. — *Arbeitsweise mit Chromatographieren.* Das Mineraliengemisch (5 g) wird mit 100 ml 3 n Salzsäure aufgekocht. Nach Zufügen von 25 ml 0,5 m Bariumchloridlösung wird abgekühlt, zu 500 ml aufgefüllt und filtriert. 25 ml des Filtrats bringt man mit Wasser auf ungefähr 50 ml, setzt einige Tr. Bromthymolblaulösung (100 mg mit 1,6 ml 0,1 n Natronlauge anreiben und in Wasser zu 100 ml lösen), 10 ml Citratpufferlösung, dann 10%ige Natronlauge bis zur Grünfärbung und 10 ml 1%ige Nitroso-R-Salzlösung zu. Man erwärmt 15—30 min im siedenden Wasserbad, versetzt mit 10 ml 70%iger Perchlorsäure, erwärmt weitere 5 min und fügt schließlich 10 ml Bromwasser zur Zerstörung des Reagensüberschusses zu. Nach Bedecken mit einem Uhrglas erwärmt man nochmals 5 min und läßt mindestens 15 min in kaltem Wasser stehen. Man beschickt nun ein Glasrohr (20 cm Länge und 1,5 cm $\varnothing$) in 3 cm Höhe mit Al_2O_3 (nach Brockmann), das in n Perchlorsäure aufgeschwemmt war, und spült die Wände mit etwas Wasser nach. Man bringt die Flussigkeit auf die Saule und wascht mit etwa 20 ml Wasser nach. Zur Elution der Verunreinigungen verwendet man nacheinander 15 ml 0,8 n Salpetersäure, 10 ml Wasser und schließlich für den Kobaltkomplex n Schwefelsäure. Die gefärbte Fraktion fangt man in einem Meßkolben von 10 ml Inhalt auf, füllt mit n Schwefelsäure auf und mißt mit Filter 490 mμ gegen eine Blindprobe. — Organisches Material wird am besten in einer Platinschale bei 475° C verascht; die Asche wird mit 2 ml konz. Perchlorsäure und einigen ml 35—40%iger Flußsäure abgeraucht. Man erhitzt dann auf dem Wasserbad, bis keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt mit 40 ml Wasser, einigen ml 3 n Salzsäure und 1 ml 0,5 m Bariumchloridlösung auf. Die filtrierte und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllte Lösung wird in der beschriebenen Weise dann weiter verarbeitet. L. Acker.

III. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Für die Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung in der Modifikation von Causse-Bonnans schlägt J. Fernández-Pacheco-Vera[1] einen aus Cyanoferrat(II) und Methylenblau bestehenden Mischindicator vor, der das Titrationsende scharf anzeigt. Man versetzt 10 ml Fehlingscher Lösung (5 + 5) mit 5 ml

[1] Laboratorio (Granada) **16**, 11—12 (1953). Cartagena (Spanien).

10%iger $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und 5 Tr. 1%iger Methylenblaulösung und läßt die zu untersuchende Lösung bis zum deutlichen Farbumschlag von hellblau nach klar gelblich zufließen. Es lassen sich auch Halbmikrobestimmungen mit 2 ml Fehlingscher Lösung durchführen. Irmgard Schweitzer.

Zur Mikrobestimmung von Hexosen nach J. Carles[1] verwendet man die Reduktion von Fehlingscher Lösung. Das gebildete Kupfer(I)-oxyd löst man in Phosphormolybdänsäure und titriert die entstandene, dem CuJ äquivalente Menge niederwertigen Molybdäns mit 0,007 n Kaliumpermanganatlösung. *Phosphormolybdänsäurelösung.* Man kocht 20 g Molybdänsäure in 300 ml Wasser mit 10 g Natriumhydroxyd bis zum Verschwinden etwaiger Ammoniakreaktion, fügt 400 bis 500 ml Wasser hinzu, versetzt mit einer 200 g H_3PO_4 enthaltenden verdünnten Phosphorsäure, erhitzt $^1/_4$ Std und versetzt dann mit konz. Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung. Diese beseitigt man durch vorsichtigen Zusatz von verd. Eisen(II)-sulfatlösung und füllt auf 1 l auf. *Arbeitsvorschrift.* Man entfernt störende Substanzen aus der zu untersuchenden Lösung durch Fällen mit Bleiacetat, beseitigt dessen Überschuß mit Na_2HPO_4, bringt das Filtrat in ein Reagensglas von etwa 16 mm ∅, verdünnt auf 5 ml, fällt mit 2 ml eines Gemisches von Fehlingscher Lösung I und II und erwärmt 20 min im Wasserbad. Dann löst man den auf einer Glasfritte G 4 gesammelten und gewaschenen Cu_2O-Niederschlag in einigen ml der Phosphormolybdänsäurelösung. Dabei soll der Niederschlag die ganze Zeit von Flüssigkeit bedeckt sein. Im klaren Filtrat titriert man dann mit Permanganatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. 0,5–3 mg Glucose, entsprechend 3–13 ml 0,007 n Permanganatlösung, können auf diese Weise bestimmt werden. Der Permanganatverbrauch ist nicht proportional der Glucosemenge. Die Originalarbeit enthält eine empirische Umrechnungstabelle.

E. Baertich.

Eine Methode zum Nachweis und zur Unterscheidung von Zuckern und Polysacchariden durch Tüpfelreaktionen auf Seide hat Marika Geldmacher-Mallinckrodt[2] ausgearbeitet. Der Nachweis beruht auf der Umwandlung von Kohlenhydraten durch Schwefelsäure in Furfurol bzw. seinen Derivaten und deren weitere Überführung in stark farbige Verbindungen. Das Verfahren entspricht in seiner Empfindlichkeit den Tüpfelreaktionen auf Fließpapier. Da Schwefelsäure auch Papier hydrolysiert, wurde dieses durch die widerstandsfähigere Naturseide ersetzt. Man benutzt weiße, dicht und gleichmäßig gewebte Seide, aus der man die Appretur mit warmer Seifenlauge und diese wieder mit destilliertem Wasser auswäscht. Nicht alle Zuckerreagenzien sind geeignet; einige ergeben schon mit der Seide allein Färbungen, andere mit den Zuckern zu blasse Färbungen. Die zur Hydrolyse von Polysacchariden und zur Furfurolbildung erforderliche Schwefelsäure sowie die zuletzt den Farbstoff mitbildende Komponente setzt man gemeinsam in einer Lösung an, indem man 1 g farbbildende Substanz, z. B. α-Naphthol, kalt unter Schütteln in 10 ml 96%igem Alkohol, der 10% konzentrierte Schwefelsäure enthält, auflöst. Um Zucker nachzuweisen, trägt man 0,002 ml etwa 2%ige wäßrige Kohlenhydratlösung auf ein Seidenläppchen auf, trocknet in warmer Luft, sprüht die Reagenslösung darauf, bis das Tuch gleichmäßig feucht ist, und trocknet 5 min im Trockenschrank bei 105° C. 40 γ Mono- oder Oligosaccharid oder etwa 70 γ Polysaccharid (z. B. Gummi arabicum) ergeben unter diesen Bedingungen kräftige Färbungen, die je nach der Natur des Zuckers verschieden getönt sind:

[1] Bull. Soc. chim. biol. (Paris) **35**, 365–367 (1953); Inst. catholique, Toulouse.
[2] Biochem. Z. **324**, 186—194 (1953). Univ. Erlangen.

Xylose	grünblau	Maltose	hellviolett
Arabinose	grün	Milchzucker	hellrotviolett
Fucose	hellgrün	Melibiose	
Galaktose, Mannose	rosa	Rohrzucker	tiefviolett
		Raffinose	violett
Fructose, Sorbose	tief schwarzviolett		

Falls wegen zu geringer Zuckermenge die Färbung zu schwach sein sollte, kann man durch Verdampfen (Vorsicht, mit Reagens und Trockne!) Dichtere herstellen; man kann auch Lösungen mit z. B. 0,01 mg bei Mono- und Oligosacchariden bis zu 0,05 mg bei Polysacchariden bis zu 10 µg nehmen. Kohle und Asche entfernt man mit Bleiacetat oder Oxin; an Stelle von z. B. 0,1 ml wäßr. Lösung sind auch bis 0,5 ml möglich. — Zucker, die mit einem Reagens gleiche Farbtöne ergeben, lassen sich manchmal mit einem anderen Reagens deutlich unterscheiden. Beispielsweise werden mit z. B. 0,1 ml gesättigter Pikrinsäure als auch barbitursäurehaltiger Lösung mit 0,1 ml 0,5%iger Lösung Fructose als auch Sorbose schwarzviolett, aber mit Dichlorphenolindophenol Fructose violett und Sorbose braun bis rotbraun, Sorbose olivgrün. — In Anwendungsbeispielen konnten im Harn von Diabetikern mit Eigenharnzucker-Abkürzung (Gelbfärbung mit z. B. 0,1 ml

Die Färbung gehorcht dem BEER-LAMBERTschen Gesetz von 0—10 mg Phosphat/10 ml Lösung. Mittels Eichkurve sind 1,5—150 mg Phosphat/l erfaßbar. Zucker stört infolge Auftretens einer leichten bläulichen Verfärbung, die man jedoch durch ein Kompensationsfilter beseitigen kann. H. FREYTAG.

Für die Schnellbestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Stärke empfiehlt M. ULMANN[1] die Benutzung von Ultrarotstrahlern. Die Bestimmung, die in einem gewöhnlichen Trockenschrank bei 120° C 4 Std in Anspruch nimmt, dauert bei Verwendung von Ultrarotstrahlern 15—35 min. *Ausführung.* 10 g Stärke werden in einem Aluminiumschälchen für 15 min der Einwirkung einer UR-Lampe von 250 Watt ausgesetzt; der Abstand zwischen Lampe und Objekt beträgt 10 cm. Bei Benutzung von Glasschälchen dauert die Trocknung 35 min. Statt unter der offenen Lampe kann auch in einem gut belüfteten Trockenschrank mit 3 UR-Lampen getrocknet werden. Bei Einschaltung aller Lampen werden 35 min zur Trocknung benötigt, der Abstand zwischen den Lampen und der Stärkeoberfläche beträgt 18 cm. Die Fehlergrenze ist ± 0,2%. BARBARA GRÜTTNER.

Zum Nachweis geringer Mengen Adipinsäure in Lebensmitteln wird nach H. H. BÖHME und H. OPFER[2] zunächst aus neutraler Lösung das schwerlösliche Silbersalz ausgefällt und dieses mit Salpeter-, Salz- oder Phosphorsäure zersetzt, indem 10—15 mg des Silbersalzes auf einem Hohlschliffobjektträger mit 1—2 Tropfen der Säure versetzt werden. Dann wird die freie Säure bei 120—130° C sublimiert und anschließend durch den Schmelzpunkt (152° C) und durch die eutektische Temperatur mit Phenacetin (113° C) oder Benzanilid (134° C) identifiziert.
H. SPERLICH.

Zur Untersuchung von Penicillin in tierischem Futter (ein Verfahren, das immer weitere Anwendung findet) entwickeln R. G. ESPOSITO und W. L. WILLIAMS[3] eine Methode, nach welcher das Futter mit 95%igem Methanol extrahiert wird. Mit der Methode können noch 0,5 g Procain-Penicillin je Tonne Futtermittel bestimmt werden. Zur Extraktion verwenden sie 10 g der Futterprobe, die mit 25 ml 99%igem Methanol durch Rühren extrahiert wird. Nach dem freiwilligen Absetzen wird der Prozeß mit 95%igem Methanol wiederholt und die Extrakte soweit mit dem Methanol verdünnt, daß sie 0,5—1 Einheit Penicillin ml enthalten, und von weiteren Verdünnungen gibt man je 0,1 ml auf kleine runde Papierscheiben von etwa 1 cm ∅ und legt diese auf eine Agarplatte, die im Autoklaven sterilisiert ist und mit einer Aufschwemmung von Staphylococcus aureus 209-P beimpft war. An der Größe des Ringes, der sich um den Papierstreifen bildet, kann die Penicillinmenge abgelesen werden. Über die Zusammensetzung des Versuchsmediums und der Impfbrühe vergleiche man im Original. Dadurch, daß Sulfosuccidin dem Leermedium zugesetzt wird, wird die Empfindlichkeit wesentlich gesteigert. Die Methode hat ferner den Vorteil, daß im Leerwert kein Penicillin angezeigt wird. K. HINSBERG.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Luft. *Die Adsorption und Desorption von Äthylenspuren mit Hilfe von Silicagel* haben F. STITT und Y. TOMIMATSU[4] zur Ergänzung einer früheren Arbeit[5] über die

[1] Stärke **5**, 290—294 (1953). Inst. für Ernähr.-forsch., Potsdam-Rehbrücke.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 173—177 (1953). Univ. Marburg.

[3] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **81**, 660—665 (1952). Amer. Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 181—183 (1953). West. Region. Res. Lab., Albany, Calif.

[5] STITT, F., A. H. TJENSVOLD u. Y. TOMIMATSU: Analyt. Chemistry **23**, 1138 (1951); vgl. diese Z. **138**, 301 (1953).

Bestimmung von kleinen Mengen Äthylen in Luft näher untersucht. Die Versuche wurden mit Äthylen-Sauerstoffgemischen durchgeführt. Es zeigte sich, daß es im allgemeinen nicht nötig ist, das Äthylen bei — 78° C zu adsorbieren; bei dieser tiefen Temperatur werden unerwünschterweise auch andere oxydierbare organische Substanzen größtenteils mit adsorbiert. 10 mg Äthylen im Liter Gas werden auch noch bei — 24° C vollständig adsorbiert (bei Zubilligung eines Versuchsfehlers von 5%) und lassen sich umgekehrt schon bei 100° C (statt 150° C) durch das dreifache Volumen reinen Sauerstoff wieder austreiben. Um eine Anhäufung von Verunreinigungen auf dem Silicagel zu vermeiden, wurde aber in weiteren Versuchen mit noch stärkerer Verdünnung des Äthylens die Desorptionstemperatur auf 300° C erhöht. Bei einer Äthylenkonzentration von 0,02 mg/l wurde die Adsorptionstemperatur auf 0° C, bei 0,003 mg/l wurde sie auf — 78° C gesenkt. Bei 0° C war eine Berührungszeit zwischen Gas und Silicagel von 0,8 sec, bei — 78° C eine von 0,2 sec selbst bei einer Äthylenkonzentration von nur 0,0035 mg/l noch ausreichend, um alles Äthylen zu binden (zulässiger Fehler unter 10%). F. Neumann.

Die von A. S. Aruina[1] ausgearbeitete *ultrarotspektroskopische Kohlenoxydbestimmung in der Luft* beruht auf der spezifischen Reaktion von CO mit oxydiertem Bluthämoglobin (HbO_2), wobei Carboxyhämoglobin (HbCO) gemäß der Reaktion $HbO_2 + CO \rightleftarrows HbCO + O_2$ gebildet wird. Die Reaktion ist reversibel. Eine in ein Gemisch von O_2 + CO gebrachte Blutlösung enthält nach Einstellung des Gleichgewichtes HbO_2 und HbCO in einem Verhältnis, welches abhängig ist von der O_2- und CO-Konzentration im Gemisch. Die beiden Verbindungen besitzen Absorptionsbanden im Infrarotgebiet bei 920 mμ, welche photoelektrisch gemessen werden können. Auf dem vorgeschlagenen photoelektrischen Colorimeter kann die Durchlässigkeit im engen Gebiet des Spektrums bei 900 mμ gemessen werden, wobei man statt mit einem Monochromator mit einem kombinierten Lichtfilter und einem Silbersulfid-Photoelement mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei 850 mμ arbeitet. Mit diesen Photoelementen kann im Gebiet von 500—1300 mμ gemessen werden. Der Photostrom wird mit einem Spiegelgalvanometer von der Empfindlichkeit 10^{-9} A/mm gemessen. Man verwendet zu der Bestimmung Rinderblut als Absorbens. Eine hämolysierte Blutlösung wird durch Zugabe von 0,4%iger Ammoniaklösung im Verhältnis 1:1 hergestellt. Man zentrifugiert 15 min und filtriert. In einen 500—600 ml-Kolben mit zwei angeschmolzenen und mit Hähnen versehenen Glasrohren, von welchen eines bis zum Boden reicht, werden 4 ml Blutlösung gebracht und die zu untersuchende Luftprobe wird mit einer Geschwindigkeit von 500—600 ml je Stunde 2—3 Std lang durchgeleitet. Man gießt das Blut dann in eine Küvette und mißt die Intensität des durch die Küvette durchgegangenen Lichtes ($I_{HbO_2 + HbCO}$). In derselben Küvette wird die Durchlässigkeit für reines Blut (I_{HbO_2}) und Wasser (I_{H_2O}) gemessen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve, welche auf Grund von Standardproben mit einem CO-Gehalt von 0,0025, 0,005, 0,0075 und 0,01% abgeleitet wurde. Für jede Standardprobe wird die Größe K, nämlich die relative Änderung des Absorptionskoeffizienten, berechnet.

$$K = (E_{HbO_2} - E_{HbO_2 + HbCO})/E_{HbH_2}; \quad E_{HbO_2} = \log I_{H_2O} - \log I_{HbO_2}; \quad E_{HbO_2 + HbCO} = \log I_{H_2O} - \log I_{HbO_2 + HbCO}.$$

Man trägt auf der Abszisse die Konzentration von CO in Prozenten auf, auf der Ordinate die Werte für K. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,0025% CO. A. Trofimow.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1263—1265 (1950) [Russisch]. Zentr. wissensch. sanit. Inst., Erisman.

Die Verfahren zur jodometrischen Zinnbestimmung in Mineralien werden von A. Doadrio[1] kritisch besprochen. Zu den Hauptfehlerquellen gehört die teilweise Oxydation des vorher reduzierten Zinns durch den Luftsauerstoff und den in der Lösung gelösten Sauerstoff. Diese Oxydation wird durch Jod-Ion katalytisch beschleunigt. Der Verf. empfiehlt daher, stets mit frisch bereiteten Lösungen zu arbeiten, das notwendige Wasser vor Gebrauch auszukochen und Luft während der Bestimmung durch $NaHCO_3$ oder besser durch CO_2-Strom fernzuhalten. — *Arbeitsvorschrift.* In einem mit Bunsenventil versehenen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben versetzt man 10 ml der zu untersuchenden Zinnlösung mit 50 ml 2 : 5 verdünnter Salzsäure, 1 g Ferrum reductum, 1 größerem Stückchen Eisen, 1 Stückchen Marmor und erwärmt auf 60—70° C. Nach Beendigung der Hauptreaktion kühlt man schnell, wobei das etwa oxydierte Zinn durch Einwirkung des noch nicht gelösten Eisenstückes wieder reduziert wird. Hierauf öffnet man das Ventil, gibt 0,5 g KJ und 10 ml Stärkelösung zu und titriert mit Jod- oder 0,05 n KJO_3-Lösung. Im ersten Fall liegen die Fehler durchschnittlich bei etwa 0,2%, im zweiten Fall (Jodatlösung) bei höchstens 0,1%. — Von Mineralien schließt man zweckmäßig 0,05 g Probe mit 3 g Natriumperoxyd auf, löst die Schmelze in konzentrierter Salzsäure, verdünnt auf die Salzsäurekonzentration 2 : 5 und verfährt weiter wie angegeben.

Irmgard Schweitzer.

Die Bestimmung von Arsen in Legierungen, Rohkupfer, Messing, Elektrolytkupfer und Abfallprodukten *in Gegenwart von Phosphor* führen J. Kinnunen und B. Merikanto[2] nach der Methode von C. Wadelin und M. G. Mellon[3] durch. Die von den Verf. benutzte Molybdatlösung enthält 30 g Ammoniummolybdat und 200 ml Salpetersäure in 1 Liter. Einmaliges Extrahieren mit 20 ml Butanol-Chloroformgemisch genügt zur Entfernung des Phosphors. Der Arsen-Molybdatkomplex wird durch einmaliges Schütteln mit 30 ml Butanol extrahiert. Die organische Phase wird mit 15 ml eines Gemisches von 50 ml Molybdatlösung mit 100 ml Wasser, das mit Butanol gesättigt ist, gewaschen. Dann füllt man auf 50 ml mit Butanol auf und mißt die optische Dichte bei 390 mμ gegen Wasser. Eine Eichkurve wird mit Hilfe von Natriumarsenat aufgestellt. Die zu analysierenden Metallproben werden mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen, weitgehend eingedampft und mit Ammoniak neutralisiert. Die Ergebnisse der Methode sind gut.

Barbara Grüttner.

Den Schwefel in unlöslichen Sulfiden bestimmt Jolanda Bertetti[4] durch elektrolytische Reduktion an einer Quecksilberkathode, wobei der entwickelte Schwefelwasserstoff titriert wird. Die an *Pyrit, Chalkopyrit, Pyrrhotin, Bleiglanz, Zinnober und Blende* erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den nach üblichen Methoden gewonnenen überein. Der Sulfidschwefel von Bleiglanz ist neben Bleisulfat bestimmbar, weil dieses nicht reduziert wird. Die Ausführung einer Bestimmung beansprucht 2 Std. — Das Gerät zur Vornahme der Reduktion besteht aus einem 14 cm hohen und 5 cm breiten Gefäß (A) mit Glasschliff und aufgesetztem Glasrohr (D) (4 cm ⌀), an dessen unterem Ende ein Jenaer Filtersintertiegel (B) 1 G 4 angeschmolzen ist. Die Entfernung zwischen der Filtereinlage und dem Boden der Zelle beträgt 5 cm. Der untere Rand des Tiegels ist so abgeschliffen, daß er mit dem Filtereinsatz (C) übereinstimmt. (D) ist durch einen Stopfen mit zwei Öffnungen mit einem Röhrchen (E) verbunden, das unten einen mit einer Platinscheibe

[1] Inform. quím. analít. **6**, 79–83 (1952). Lab. Consejo Ordenador Minerales Espec. de Interés Milit., Madrid.

[2] Chemist Analyst **42**, 88—89 (1953). Outokumpu Oy Metalworks, Pori (Finnland).

[3] Analyst (London) **77**, 709 (1952); vgl. diese Z. **139**, 218 (1953).

[4] Ann. Chimica **43**, 167—172 (1953). Univ. Genua (Italien).

verbundenen Platindraht angeschmolzen trägt, die Anode der Zelle. In das Gefäß (A) führt das rechtwinklig gebogene Einleitungsrohr (F) für Kohlendioxyd, bis 1,5 cm vom Boden. Ein unterhalb des Schliffes angeschmolzenes Rohr (H) dient zur Ableitung der Gase. Der Boden von (A) ist mit 15 ml Quecksilber bedeckt, das als Kathode geschaltet wird. — Zur Ausführung einer Analyse stellt man die Zelle auf einen Glasdreifuß in ein Becherglas, das man mit Paraffinöl bis zur Höhe der Filtereinlage füllt. Man wägt 0,05 g (bei geringerem Schwefelgehalt mehr) von der betreffenden Verbindung ab und läßt sie auf das Quecksilber fallen. Rohr D wird mit befeuchtetem Schliff (ohne Fett) aufgesetzt, das Rohr H mit zwei Waschflaschen hintereinander verbunden, die mit je 50 ml Cadmiumacetatlösung (5%ige Cadmiumacetatlösung in 25%iger Essigsäurelösung) versehen werden. Durch F läßt man 10 min lang einen raschen CO_2-Strom hindurchperlen. Man trennt dann den CO_2-Anschluß und füllt die Zelle durch F mit Hilfe eines Schlauches und Trichters mit 20%iger Schwefelsäure, bis etwa 1 mm über die Filtereinlage. Hierauf stellt man die Verbindung mit dem CO_2-Entwickler rasch wieder her und läßt das Gas mit etwa 80 Blasen/min einströmen. Gleichzeitig gießt man in den Filtertiegel 30 ml Schwefelsäure, setzt die Anode auf, schließt die Elektroden an einen 12 V-Akkumulator an und reguliert auf 1,2 Amp (6 Volt Potentialdifferenz) ein. Dann erwärmt man das Paraffinöl langsam auf 90° C. Die Schwefelwasserstoffentwicklung setzt plötzlich ein. Bei 115° C Badtemperatur siedet die Kathodenflüssigkeit. Nach 10 min unterbricht man den elektrischen Strom und die CO_2-Zuleitung und ersetzt die erste Waschflasche durch eine andere mit frischer Cadmiumacetatlösung. Wenn binnen 15 min diese Lösung sich nicht mehr verfärbt, so ist die Reduktion beendet. Das entstandene Cadmiumsulfid wird jodometrisch ermittelt. H. Freytag.

Die gravimetrischen Bestimmungsmethoden von Wolfram in Erzen, Konzentraten, Rückständen usw. unterliegen der Unsicherheit, daß teils unvollständige, teils unreine Fällungen erreicht werden. Nach J. Kinnunen[1] umgeht man dies, indem man zunächst die Hauptmenge des Wolframs als reinen Niederschlag ausfällt und sodann den Rest colorimetrisch bestimmt. Bei geringem W-Gehalt wird die Gesamtmenge colorimetrisch bestimmt. Die Durchführung wird in 4 Modifikationen beschrieben. — 1. *Für Konzentrate.* Man zersetzt 0,5 g der fein gepulverten Probe mit 15 ml heißer Salzsäure unter Zusatz von 5 ml Salpetersäure und etwas Flußsäure, raucht mit 10 ml Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit 20 ml Wasser und 5 ml Salzsäure auf und filtriert. Das Filtrat (A) wird beiseite gestellt. Den Rückstand spült man in das ursprüngliche Gefäß zurück und erhitzt mit 25 ml Ammoniaklösung bis zur Auflösung der Wolframsäure, filtriert vom unlöslich gebliebenen Anteil (B) ab, wäscht diesen mit heißem 1 : 20 verdünnten Ammoniak, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht bei 800° C und wägt als WO_3. Der Rückstand (B) wird mit $NaKCO_3$ aufgeschlossen. Die Schmelze wird in wenig Wasser unter Zugabe von 0,2 g Citronensäure gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit dem oben erhaltenen Filtrat (A) vereinigt und auf 500 ml aufgefüllt. In 50 ml dieser Lösung bestimmt man das Wolfram colorimetrisch nach C. H. R. Gentry und L. E. Sherrington[2] oder H. Freund, M. L. Wright und R. K. Brookshire[3]. — 2. *Für Konzentrate.* Man verfährt wie bei 1., behandelt aber den bei der Säurezersetzung erhaltenen Rückstand statt mit Ammoniak mit einer Lösung von 4—5 g Na_2CO_3 und fällt das Wolfram aus dem Filtrat nach der $HgNO_3$-

[1] Chemist Analyst **42**, 65—68 (1953). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

[2] Analyst **73**, 57 (1948).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 781 (1951); vgl. diese Z. **136**, 49 (1952).

Methode. 3. und 4. *Für Rückstände und niedrigprozentige Erze.* Man schmelzt 1 g Probe im Eisentiegel mit 10 g Natriumperoxyd, löst die Schmelze in Wasser, füllt auf 100 ml auf, filtriert und bestimmt das Wolfram in 50 ml des Filtrats colorimetrisch nach einer der beiden angegebenen Methoden. Enthält die Probe viel Kieselsäure, so raucht man zunächst mit Flußsäure-Schwefelsäure ab und schließt erst dann mit Na_2O_2 auf. Bei hohem Aluminiumgehalt neutralisiert man die Lösung der Na_2O_2-Schmelze, fügt 1 ml 10%ige Citronensäurelösung zu und colorimetriert.

A. Schleicher.

Die Abtrennung des Mangans bei der Analyse von Zementen und Kalkstein wird nach Blanche L. Ingram und L. Bean[1] mit Kaliumpermanganat durchgeführt, welches bessere Resultate gibt als die Abtrennung mit Brom. *Ausführung.* In der von Kieselsäure befreiten Probelösung wird die Ammoniakgruppe durch doppelte Fällung mit Ammoniumhydroxyd entfernt. Zu dem Filtrat gibt man 2—3 Tr. Ammoniaklösung und 1 ml einer Lösung von 1 g Mangansulfatmonohydrat in 1 Liter Wasser und erwärmt auf dem Wasserbad auf 80° C. Man gibt soviel Permanganatlösung (5 g/l) hinzu bis die Probelösung rosa bis purpurrot aussieht, im allgemeinen 3 ml. Nach heftigem Rühren gibt man 2 ml 95%igen Äthylalkohol hinzu, erhitzt weitere 15 min, filtriert, stellt das Filtrat beiseite und wäscht das Fällungsgefäß und den Niederschlag dreimal mit heißer Salzsäure (1:4). Zu der Waschlösung gibt man Methylrot und neutralisiert mit Ammoniumhydroxyd, wobei man 2—3 Tr. im Überschuß verwendet. Diese Lösung wird auf 100 ml verdünnt, auf 80° C erhitzt, mit 2 ml Permanganatlösung versetzt und dann mit 2 ml Äthylalkohol. Nach 15 min Erhitzen auf 80° C filtriert man und wäscht 4mal mit heißem Wasser. Die vereinigten Filtrate der doppelten Fällung werden mit Salzsäure angesäuert und für die Fällung von Calcium verwendet. Die doppelte Fällung ist nötig, da sonst Calcium von dem Mangan-(IV)oxydhydratniederschlag zurückgehalten wird. Die Prüfung des nach dieser Methode erhaltenen Calciumoxyd bzw. Magnesiumpyrophosphat auf Mn ergab, daß im Calciumoxyd weniger als 0,001% Mn_2O_3, im Magnesiumpyrophosphat 0,001—0,003% Mn_2O_3 vorhanden war.

Barbara Grüttner.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer in pflanzlichem Material mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat bindet W. A. Forster[2] in Anlehnung an die Methode von V. Šedivec und V. Vašák[3] die störenden Ionen von Co, Fe, Ni und Mn durch das Ammoniumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure, welches gleichzeitig als Puffer wirkt. Zur Extraktion des Kupferdiäthyldithiocarbaminats genügt einmaliges Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff. *Ausführung.* Man schließt das trockene pflanzliche Material mit Salpetersäure und Perchlorsäure auf und versetzt einen aliquoten Teil in einem birnenförmigen Schütteltrichter mit 5 ml Äthylendiamintetraacetatlösung (125 g Äthylendiamintetraessigsäure und 100 ml konz. Ammoniak mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt), 3 Tr. Phenolphthalienlösung und konz. Ammoniak bis zur Rosafärbung. Man verdünnt auf 60 ml mit Wasser, gibt 2,5 ml frisch hergestellte 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 10 ml CCl_4 hinzu. Man trocknet das Auslaufrohr des Schütteltrichters mit Filterpapier und stopft etwas Baumwolle für die spätere Filtration des Extrakts hinein. Nach 2 min dauerndem Schütteln läßt man die Tetrachlorkohlenstoffschicht ab und mißt die Farbe sofort in einem Spekker Absorptiometer mit einem

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1217—1219 (1953). Nation. Bur. Standards, Washington.

[2] Analyst (London) **78**, 614—616 (1953). Long Asheton Res. Stat., Bristol (England).

[3] Chem. Listy **44**, 103 (1950). Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52).

Violettfilter Ilford Nr. 601 gegen Wasser = 0,7. Für 0—40 μg Cu genügt eine einmalige Extraktion. Die Eichkurve, die man für 0—40 μg Cu erhält, zeigt geringe Abweichungen von einer Geraden. Die Analysenergebnisse für 40 μg Cu auch in Gegenwart von wesentlich mehr Al, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Ca, Mg und Phosphat oder einem Gemisch dieser Ionen sind gut. Die Resultate, die bei der Analyse mehrerer pflanzlichen Produkte erhalten wurden, werden mit den nach der Methode von SANDELL erhaltenen verglichen. BARBARA GRÜTTNER.

Die Photo-REX-Methode zur Bestimmung von Phosphat in Pflanzenaschen von P. LEDERLE[1] wurde von P. LASKE[2] dahingehend abgeändert, daß der Citronensäuregehalt der Lösung III in der LEDERLEschen Vorschrift von 1% auf 3% erhöht wird. Im Bereich von 0,5—5 μg P_2O_5 hat diese Erhöhung des Citronensäuregehaltes keinen Einfluß auf die Anfärbung, sie schaltet jedoch weitgehend die Störung durch gleichzeitig anwesende Kieselsäure aus, so daß die Übereinstimmung der Photo-REX-Methode mit der Phosphorsaurebestimmung nach LORENZ im Durchschnitt $\pm$ 0,6% beträgt. W. GRÜTZ.

Die Bestimmung von Nickel in pflanzlichem Material in Gegenwart anderer Metalle wird nach W. A. FORSTER[3] colorimetrisch mit Dimethylglyoxim durchgeführt. Um den störenden Einfluß von Kupfer, Mangan u. a. Ionen auszuschalten, wird folgendermaßen verfahren. Man schließt das getrocknete pflanzliche Material mit Salpeter- und Perchlorsäure auf. Ein aliquoter Teil wird in einem birnenförmigen Schütteltrichter mit 2 ml 10% Hydroxylammoniumchloridlösung, 5 ml 20% Natriumcitratlösung, 3 Tr. Phenolphthalein und konz. Ammoniak bis zur Rosafärbung versetzt. Man fügt darüber hinaus noch 4 Tropfen Ammoniak und 2 ml 1% alkoholische Dimethylglyoximlösung hinzu. Nach Auffüllen auf 60 ml schüttelt man 3mal mit je 5 ml Chloroform 30 sec aus. Kupfer entfernt man aus dem Chloroformextrakt, indem man 1 min mit 5 ml verd. Ammoniak 1:50 schüttelt. Dann entzieht man das Nickel der Chloroformschicht, indem man einmal mit 10 ml, das 2. Mal mit 5 ml 0,33 n HCl 1 min schüttelt. Man stellt nun den rotbraunen Nickel(IV)-Dimethylglyoximkomplex her, indem man zu der wäßrigen Lösung 2 ml 20%ige Natriumtartratlösung, 10 ml 4%ige Kaliumpersulfatlösung, 0,6 ml 1%ige Dimethylglyoximlösung in 0,25 n Natronlauge, sowie 2,5 ml 5 n NaOH-Lösung zugibt. Nach dem Auffüllen auf 50 ml läßt man 30 min stehen und mißt dann innerhalb von 2 Std in einem Spekker-Absorptiometer mit Ilford Nr. 605 gelbgrünem Filter. Nach dieser Methode können 50 μg Ni in Gegenwart von 600 μg Cu, Al, Cd, Co, Mn, Zn, sowie 1200 μg Fe oder 10 mg KH_2PO_4, welche allein oder zu mehreren vorlagen, mit einem Fehler von 0,11 μg Ni analysiert werden. 20 μg Ni wurden in pflanzlichem Material in Gegenwart vieler anderer Ionen mit einem Fehler von 0,07 μg wiedergefunden. BARBARA GRÜTTNER.

In dem zusammenfassenden Bericht über neue Methoden zur Analyse des Petroleums betont H. LEVIN[4] die zunehmende Bedeutung von instrumentellen Methoden für die Lösung der Probleme. Der Bericht über die veröffentlichten Verfahren gliedert sich in folgende Abschnitte: Rohöl, die Bestimmung von Gasen, Gasolin, Kerosin und schwereren Ölen, Schmieröl, Asphalt. Ferner wird über die Bestimmung einiger Elemente, des Schwefels und seiner Verbindungen und die

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **38**, 73 (1947).

[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **62**, 38—41 (1953). Landwirtsch. Hochsch. Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim.

[3] Analyst (London) **78**, 560—562 (1953). Long Ashton Res. Stat. Bristol (England).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 47—94 (1953). The Texas Co., Beacon, N. Y. (USA.)

Analyse von Katalysatoren berichtet. Außer einigen speziellen Verfahren sind auch die Methoden der Bestimmung von Verunreinigungen der Luft durch organische Verbindungen behandelt. (182 Literaturzitate.) Barbara Grüttner.

Zur Schnellbestimmung von Tetraäthylblei in Kraftstoffen schlägt A. Grünwald[1] die *Titration mit Komplexon III* vor: 20—50 ml Bleibenzin werden in einen 500 ml Meßkolben einpipettiert und mit soviel 30%iger Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, daß eine Braunfärbung bestehen bleibt. Durch Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol wird die Fällung gelöst und die Flüssigkeit einphasig. Man erhitzt zum Sieden, setzt n alkoholische Kalilauge zu, bis ein kleiner Überschuß über die zur Beseitigung der Braunfärbung notwendige Menge vorhanden ist, dann 100—200 ml Wasser und läßt das nun wieder zweiphasige Gemisch unter Verwendung eines Dephlegmators 1—5 min kochen. Die Lösung darf danach nicht sauer reagieren, sonst muß man nach Laugenzugabe den Kochvorgang wiederholen. Anschließend läßt man einen Überschuß (etwa 20 ml) eingestellter Komplexonlösung mit einem Gehalt von 6,635 mg/ml zufließen, säuert mit Schwefelsäure an, neutralisiert gegen Methylrot, setzt 10 ml Pufferlösung (54 g Ammonchlorid und 350 ml 25%iges Ammoniak auf 1 l) hinzu und titriert mit eingestellter Zinksulfatlösung (5,128 mg $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ml) gegen Eriochromschwarz T von grünblau nach violett. Die Bestimmungen verlaufen im allgemeinen einwandfrei. Bei stark verunreinigten Kraftstoffen muß die Kochzeit mit der alkoholischen Kalilauge verlängert werden, da sonst keine scharfen Umschlagsfarben des Indicators erhalten werden. Harzreiche Kraftstoffe färben sich beim Laugenzusatz zwar dunkel, der Farbumschlag erfolgt jedoch von schmutziggrün nach rotbraun mit derselben Schärfe.
Barbara Grüttner.

Die Bestimmung von Stickstoff in Erdöl und Erdölprodukten nach den Methoden von Kjeldahl, Dumas und ter Meulen war Gegenstand vergleichender Untersuchungen verschiedener Laboratorien der Erdölindustrie, über deren Ergebnisse G. R. Lake[2] berichtet (Subcommittee on Nitrogen Determination, Committee on Analytical Research, Division of Refining, American Petroleum Institute). Die Kjeldahl-Methode erfordert eine Aufschlußtemperatur von etwa 370° C während 1 Std (20 g K_2SO_4, 35 ml konz. Schwefelsäure). Zu hohe Temperatur führt zu NH_3-Verlusten. Quecksilber wird als Katalysator bevorzugt. Es sind 20 Bestimmungen je Tag und Analytiker möglich. Bei der Dumas-Methode ist sorgfältigste Erhitzung zur völligen Verbrennung nötig. Sie ist für alle Arten von Stickstoffverbindungen anwendbar, versagt aber bei Erdölproben mit weniger als 0,5% Stickstoff. Hierfür eignet sich außer der Kjeldahl-Methode die ter Meulen-Methode, die 14 Bestimmungen je Tag und Analytiker erlaubt. Sie ist allgemeiner anwendbar als das Kjeldahl-Verfahren, kann aber mangels ausreichender Überprüfung noch nicht als Universalmethode betrachtet werden. Die Ergebnisse im einzelnen sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

Der Nachweis von Cyclohexanthiol in hochschwefelhaltigem Roherdöl gelang R. C. Arnold, Ph. J. Launer und A. P. Lien[3] durch Konzentration der Thiole mittels alkalischer Extraktion des Öls, Reinigung des Thiolkonzentrats durch chemische und physikalische Mittel, chromatographische Adsorption und Dar-

[1] Erdöl u. Kohle **6**, 550—551 (1953). Vacuum Oil Company AG., Wien.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1806—1811 (1952). Union Oil Co. of California, Brea, Calif. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1741—1744 (1952). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

stellung von Derivaten sowie durch Ultrarotspektroskopie. Die Arbeitsweise ist im Original ausführlich beschrieben; sie eignet sich aber nicht für eine kurze Wiedergabe. H. Freytag.

Ein Verfahren zur Isolierung und Identifizierung der Thiophene im Schieferöl beschreiben I. W. Kinney jr., J. R. Smith und J. S. Ball[1]. Die polaren Verbindungen werden durch Behandlung mit 10%iger Natronlauge und anschließend mit 10%iger Schwefelsäure entfernt. Auf diese Weise beseitigt man die meisten Thiole, Carbonsäuren und Phenole bzw. die Pyridine und einen Teil der Pyrrole. Hierauf folgt Waschen mit Wasser, Trocknung und fraktionierte Destillation. Durch Behandlung mit 0,05 n Silbernitratlösung werden die verbliebenen Thiole und mit gepulvertem Quecksilber(I)-nitrat die Sulfide beseitigt. Adsorption mittels Florisil (4 Std bei 150° C aktiviert) führt zur scharfen Abtrennung der Thiophene von störenden Olefinen und Stickstoffverbindungen. Die Elution erfolgt mit Pentan. Das erste Eluat, gesättigte Kohlenwasserstoffe und Olefine enthaltend, wird verworfen. Das nächste Eluat enthält Thiophene und aromatische Verbindungen und liefert nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein Konzentrat von aromatischen Verbindungen mit über 95% Thiophenen und Spuren Olefinen als Verunreinigung. Man läßt das Konzentrat mit Quecksilber(II)-acetat in 50%iger Essigsäure bei 60° C reagieren. Die gewonnenen Quecksilberacetatderivate werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet und die Thiophene regeneriert durch Kochen unter Rückfluß mit 10%iger Salzsäure. Zur weiteren Reinigung werden die Thiophene nochmals mit Quecksilber(II)-acetat behandelt und regeneriert. Zur Identifizierung der verschiedenen Thiophene dienen die Massenspektrometrie, die Isolierung von Quecksilber(II)-acetatderivaten, die Methylierung und Hydrierung. H. Freytag.

Zur schnellen Analyse von harzfreien Ölfarben teilt V. Toubol[2] einen Arbeitsgang mit. Man zentrifugiert zunächst etwa 50 g der Farbe und bestimmt von der überstehenden pigmentfreien Flüssigkeit die Jod- und die Verseifungszahl, die erkennen lassen, ob Leinöl vorhanden ist. In Verbindung mit der Bestimmung eines etwaigen Gehaltes an flüchtigen Lösungsmitteln durch Abdampfen sagt die Jodzahl weiter etwas darüber aus, ob auch nichttrocknende Öle anwesend sind. Eine andere Probe der Farbe von 50 g (genau gewogen) verdünnt man mit Benzin, zentrifugiert und wascht den Pigmentrückstand mehrmals mit frischem Benzin unter Zentrifugieren aus. Man trocknet und wägt den Pigmentrückstand und untersucht ihn nötigenfalls qualitativ und quantitativ. Das Gemisch von Vehikel (Bindemittel) und Benzin und die damit vereinigten Waschlösungen dampft man auf ein kleines Volumen ein, wägt dieses und bestimmt in einem Teil (5 g) davon wieder die Verseifungszahl, die in Verbindung mit der durchschnittlichen Verseifungszahl von 190 für die meisten verseifbaren Öle den Gehalt der Farbe an verseifbarem Öl liefert. Bei Abwesenheit von unverseifbaren Ölen stellt das, was von 100 nach Abzug der verseifbaren Öle und der Pigmente übrigbleibt, hauptsächlich den Gehalt an Lösungsmitteln dar. F. Neumann.

Die Bestimmung des Verseifungsäquivalentes von niedrigsiedenden Estern mit Kaliumhydroxyd in Diäthylenglykol nach R. L. Shriner und R. C. Fuson[3] läßt sich nach R. Davis[4] vereinfachen und in der Genauigkeit steigern, wenn man an das Reaktionsgefäß mit eingehängtem „kalten Finger" eine Ballonhülle anschließt

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1749—1754 (1952). Bur. of Mines, Laramie, Wyo (USA).
[2] Chim. analytique **35**, 81 (1953). Lab. Officiel Chim., Casablanca (Marokko).
[3] The Systematic Identification of Organic Compounds, S. 133, New York 1948.
[4] Chemist-Analyst **42**, 20—21 (1953). North Central Coll., Naperville, Ill. (USA).

und damit das Ganze zu einem geschlossenen System macht. Der anfangs bei der Verseifungstemperatur von 120—130° C verdampfende Ester dehnt den Ballon aus. Hat er sich allmählich wieder zusammengezogen, so erkennt man daran die Vollständigkeit der Verseifung. F. Neumann.

Zum Nachweis von Ölbeimengungen in Erdnußöl empfehlen J. Vizern und L. Guillot[1] folgende Methoden: 1. Kleine Beimengungen von Kopraöl können an der Beschaffenheit der Spuren von Fettsäuren erkannt werden, die sich auf der Oberfläche des Destillates ansammeln, das man bei der Bestimmung der flüchtigen löslichen und unlöslichen Säuren erhält. In Abwesenheit von Kopraöl bleiben die Fettsäuren bis 22° C kristallisiert. In Gegenwart von Kopra sind sie bei dieser Temperatur geschmolzen. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 2,5% Kopraöl. — 2. Zum Nachweis der halbtrocknenden Öle dient die Kristallisation der Kaliumseifen aus Aceton-Wassergemisch (9 : 1). Man mißt in Proberöhren die Höhe der Kristallschicht, die sich beim Herabsetzen der Temperatur von 50 auf 14 C abscheidet. Diese Höhe ist in reinen Erdnußölen, unabhängig von deren Herkunft, immer nahezu gleich. Durch Verunreinigungen wird sie vergrößert, meist aber verkleinert. (Olivenöl setzt schon in kleinen Mengen die Kristallisationsgeschwindigkeit der Kaliseifen herab.) Filtriert man den Inhalt der Proberöhren und kühlt man das Filtrat in einem Wasserbad auf 5° C, so ist die Bildung großer Kristalle typisch für reines Erdnußöl oder für dessen Mischungen mit Olivenol. Mischungen mit halbtrocknenden Ölen, mit Ausnahme von Rüböl, geben keine Kristalle, aber eine sehr beständige milchige Trübung, welche für diese Öle spezifisch ist und 5% nachzuweisen gestattet. E. Baertich.

Für die Bestimmung der Säurezahl pflanzlicher Öle schlägt I. Vargas Fuentes[2] eine neue, genaue Methode vor, da die üblichen in- und ausländischen amtlichen und praktischen Bestimmungsarten verschiedene Fehlerquellen aufweisen, die von Ungenauigkeiten der Gefäßvolumina bis zu Fehlerquellen auf Grund des CO_2-Gehaltes reichen, der in den Lösungsmitteln gelöst ist und einen zu hohen Verbrauch der Lauge bedingt. Folgende *Methode* wird vorgeschlagen. Eine durch energisches Schütteln gleicher Volumina von Schwefelkohlenstoff, Äthanol und Wasser erhaltene Emulsion fügt man zu der Ölprobe, die einige Tropfen Phenolphthalein enthält. Man schüttelt um und titriert unter Umschütteln mit der eingestellten Lauge bis zum Umschlag von gelbgrün nach braun. Die Resultate werden durch Kohlensäure nicht beeinflußt. Irmgard Schweitzer.

Die Jodzahl höherer ungesättigter Fettsäuren mit einer Doppelbindung kann nach F. Čůta und Z. Kučera[3] durch *coulometrische Titration* mit elektrolytisch aus 0,2—1,2 n Salzsäure in 80—90%iger Essigsäure entwickeltem Chlor bestimmt werden. Die Methode gibt genaue Werte. Für Erucasäure wurde z. B. die Jodzahl 74,88 ± 0,08 gefunden, während der theoretische Wert 74,98 beträgt. Elektrolytisch aus HBr entwickeltes Brom gibt niedrigere Werte. Jod wird praktisch nicht addiert. Bei Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen wie Methylfuran, Rüböl, Tabaköl ergibt die coulometrische Chlormethode bedeutend zu niedrige Resultate. — *Ausführung.* Das Titrationsgefäß enthält in bekannter Art 1 Paar Generatorelektroden, 1 Paar Indicatorelektroden, Zu- und Ableitungsrohr für Stickstoff und den Rührer. Die Generatorkathode befindet sich in einem Glasrohr

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 813—814 (1953).

[2] Inform. Quím. analít. **7**, 181—199 (1953). Deptm. Invest. Bromatol., C.S.I.C., Madrid.

[3] Chem. Listy **47**, 1166—1172 (1953) [Tschechisch]. Hochsch. f. Chemie, Prag, und Öl- und Fettforsch.-Inst., Außig/Elbe.

mit Glasfritte als Boden, um die Titrationsflüssigkeit vor der Einwirkung des entstehenden Wasserstoffs zu schützen. Der Generatorstrom wird von einer 50 V-Batterie geliefert, die Stromstärke kann im Bereich 1 bis 10 mAmp geändert werden; sie wird ständig kontrolliert und während der Titrationsdauer konstant gehalten. An die Indicatorelektroden wird eine von einem 2 V-Akkumulator abgezweigte Spannung von 0,36 V angelegt. Das Titrationsende wird durch den Polarisationsstrom zwischen den Indicatorelektroden angezeigt, der auftritt, wenn das erste freie Chlor in der Lösung erscheint. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich als Schnitt der beiden Zweige der Titrationskurve, die man durch Auftragen der Titrationsdauer gegen die Intensität des Polarisationsstromes erhält. — Man versetzt 1 bis 5 ml der Lösung der Probe in Eisessig mit so viel Eisessig und konz. Salzsäure, daß die Konzentration der Essigsäure 80—90% und die der Salzsäure 4% beträgt. Das Gesamtvolumen soll 25 ml betragen. Die Intensität des Indicatorstromes wird in Intervallen von 10 sec abgelesen (Gesamtdauer der Elektrolyse etwa 240 sec). Ein Blindversuch mit den gleichen Mengen Reagenzien und den gleichen Intensitäten des Generator- und Indicatorstromes wird parallel durchgeführt.

H. Kurtenacker.

Bestimmung der Jodzahl nach Rosenmund-Kuhnhenn[1]. Die bei der Untersuchung von Ölen in der Modifikation von G. H. Benham und L. J. Klee[2] auftretenden Fehler werden von H. J. Lips[3] geprüft. Er findet, daß die Werte mit der Einwirkungszeit und dem angewendeten Reagensüberschuß steigen. Falsche Werte erhält man auch in Gegenwart von Chloroform und Schwefel. Ebenso kann das als Reaktionskatalysator verwendete Quecksilber(II)-chlorid falsche Ergebnisse bedingen, indem es das Reagens zersetzt. Die nach der *Jodmonochloridmethode*[4] bestimmte Jodzahl ist zwar auch etwas zeitabhängig, wird aber durch Schwefel und Chloroform nur wenig beeinflußt. H. Kurtenacker.

R. W. Planck, F. C. Pack und L. A. Goldblatt[5] stellen fest, daß sich die Modifikation der Rosenmund-Kuhnhenn-Methode nach G. H. Benham und L. J. Klee[6] bei der *Bestimmung der konjugierten Doppelbindungen in Tungöl (Holzöl) und von Eläostearinsäure* nicht bewährt. Das Verfahren wird deshalb neu abgeändert.

Arbeitsvorschrift. In einer roten, mit Glasstopfen verschließbaren 250 ml-Flasche löst man 75—85 mg Holzöl oder 65—75 mg reine Eläostearinsäure in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, pipettiert dann im verdunkelten Raum (weniger als 0,5 Kerzen Lichtstärke) in die Flasche 10 ml Quecksilber(II)-acetatlösung (25 g in 1 l Eisessig), schwenkt 2—3mal um und fügt genau 50 ml Reagens nach Rosenmund-Kuhnhenn (s. u.) unter der Vorsicht zu, daß die Flasche beim Herausziehen der Pipette teilweise geschlossen bleibt und das Reagensvorratsgefäß sofort geschlossen wird, um Bromverlusten vorzubeugen. Frisches Reagens ist zu bereiten, wenn die Normalität des Broms unter 0,09 sinkt. Nachdem der mit Kaliumjodidlösung befeuchtete Stopfen eingesetzt und die Flasche 2—3 sec herumgeschwenkt worden ist, stellt man sie sofort ins Dunkle bei 23—27° C. Nach 1 Std bringt man sie ins verdunkelte Laboratorium, pipettiert 20 ml der Kaliumjodidlösung zu, schwenkt

[1] Z. angew. Chem. **37**, 58 (1924); vgl. diese Z. **87**, 381 (1932).

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **27**, 127 (1950).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 399—403 (1953); National Res. Lab. Ottava, Canada.

[4] Amer. Oil Chemists' Society „Official Methods" Chicago 1946.

[5] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 417—419 (1953). South. Region. Res. Lab., New-Orleans, La. (USA).

[6] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **27**, 127, 130 (1950).

2—3mal um, versetzt mit 20 ml Wasser, schwenkt erneut um, verschließt die Flasche und läßt 1 min stehen. Sodann titriert man bei normaler Beleuchtung das freigesetzte Jod, indem man rasch 25—30 ml der erforderlichen 0,1 n Thiosulfatlösung unter ständigem Schütteln zugibt und nach Übertragung des ganzen Inhalts der roten Flasche in einen farblosen Kolben die Titration mit Stärke als Indicator beendet. Zu jeder Analysenreihe führt man wenigstens 2 Blindbestimmungen durch, wobei in die rote Flasche 40—45 ml Maßflüssigkeit gefügt werden. Die so gefundenen Jodzahlwerte stimmen beim Holzöl mit den durch katalytische Hydrierung ermittelten und bei α- und β-Eläostearinsäure, mit den theoretischen überein. — Reagens von Rosenmund-Kuhnhenn: In je 40 ml Eisessig löst man getrennt 28,4 g Pyridin, 35,5 g konz. Schwefelsäure und 28,35 g Brom, mischt die Lösungen in der angegebenen Reihenfolge unter Kühlung und verdünnt stufenweise schließlich auf 3,5 l mit Eisessig. Die Lösung ist 0,1 n in bezug auf Brom.

H. Freytag.

Die Jodzahl von rohem Butyl-Kautschuk bestimmt L. L. Currie[1] im wesentlichen nach dem Verfahren von S. G. Gallo, H. K. Wiese und J. F. Nelson[2], um den Elastizitätsmodul eines Vulkanisates von demselben Kautschuk voraussagen zu können. Die Halogenierung erfolgt in CCl_4-Lösungen des Butyl-Kautschuks innerhalb von genau 30 min. Es wird eine lineare Beziehung zwischen Elastizitätsmodul und Jodzahl gefunden, die es erlaubt, mit Hilfe einer Gleichung aus der Jodzahl den Elastizitätsmodul einer Standard-Testmischung mit ziemlicher Genauigkeit vorauszusagen. Die Methode soll gut reproduzierbar sein und ihr wesentlicher Vorteil in der Zeitersparnis gegenüber dem allgemein üblichen Verfahren der Modulbestimmung an einer Testmischung nach 40 min-Heizung bestehen. H. E. Frey.

Die fettlöslichen Farbstoffe in Lippenstiften, Schminken und ähnlichen kosmetischen Präparaten lassen sich nach J. Deshusses und P. Desbaumes[3] mittels Chromatographie an Aluminiumoxyd bestimmen. Man geht ähnlich vor, wie es von Mottier und Potterat[4] beschrieben wurde, indem man in der Mitte einer 18 × 13 cm-Glasplatte 4 g nach Brockmann standardisiertes Aluminiumoxyd zu einer Scheibe von 9 cm ⌀ formt. Die zu untersuchenden Kosmetika löst man in warmem Benzol oder schmelzt sie im Tiegel auf dem Wasserbad. Wimpernschminken, die aus Carnaubawachs und Triäthanolaminstearat bestehen, löst man vorzugsweise in einem Alkohol-Benzolgemisch. Die Lösungen sind klar oder durch Lacke oder anorganische Pigmente getrübt. Mit einer Capillarpipette tropft man diese Lösungen in die Mitte der Aluminiumoxydscheibe. Das Lösungsmittel wird vor der Elution der Farbstoffe verjagt. Die Fettstoffe entfernt man mit Pentan oder Petroläther, die ohne Unterbrechung auf den zentralen Tüpfel getropft werden, bis die Flüssigkeit die Peripherie der Scheibe erreicht hat. Hierauf verteilt man durch leichtes Erwärmen das Lösungsmittel und eluiert nacheinander mit Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, 96 Vol-%igem, 80 Vol-%igem und 50 Vol-%igem Alkohol und Wasser. Vor Einsatz eines jeden Lösungsmittels vertreibt man das vorangehende. Das erhaltene Chromatogramm zeigt die Farbstoffe als konzentrische Ringe um einen gefärbten oder ungefärbten Tüpfel. Zur Isolierung behandelt man das angefärbte Aluminiumoxyd mit Alkohol oder Wasser, filtriert die

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1327—1330 (1952), Polymer Corp., Ltd., Sarnia (Canada).
[2] Ind. Engng. Chem. **40**, 1277 (1948).
[3] Mitt. Lebensmittelunters. **43**, 501—504 (1952).
[4] Mitt. Lebensmittelunters. **43**, 118 (1952).

Lösungen, verdampft das Lösungsmittel und untersucht die Eigenschaften des isolierten Farbstoffs wie üblich. Das Chromatogramm kann nach Mottier und Potterat[1] mit Paraffin fixiert werden. H. Freytag.

J. Deshusses und P. Desbaumes[2] verbessern ihre vorstehend beschriebene Methode zur *Bestimmung der Farbstoffe in Lippenrot*, dadurch, daß sie an Stelle der Chromatographie an Aluminiumoxyd die *Papierchromatographie* verwenden. Die Farbstoffe werden auf diese Art viel besser getrennt, allerdings erfordert das Verfahren bedeutend mehr Zeit als die ältere Methode. Man löst 0,2 g Lippenrot in 10 ml warmer 50%iger Essigsäure, läßt erkalten, filtriert von den fest gewordenen Fettstoffen ab und reinigt das Filtrat durch zweimaliges Ausschütteln mit 20 ml Petroläther. Die saure wäßrige Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 50%igem Alkohol aufgenommen. Man zentrifugiert, trägt von der überstehenden Lösung Tropfen von etwa 5 mm ⌀ auf Whatman-Papier Nr. 1 auf und chromatographiert aufsteigend etwa 14 Std lang. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Alkohol, Wasser und 25%iger NH_3-Lösung (80 : 112 : 8). Die Identifikation der Farbstoffe geschieht durch Feststellung der Fluorescenz im UV-Licht, Prüfung der Änderung der Farbe auf Zusatz von konz. Salzsäure oder 10%iger Natronlauge, gegebenenfalls durch besondere Reaktionen. Im Original sind die R_f-Werte und Eigenschaften einer großeren Anzahl der in Betracht kommenden Farbstoffe angegeben. H. Kurtenacker.

Zur Bestimmung der Schaumzahlen von Waschmitteln überprüften H. Machemer, W. Aderhold und K. Heinz[3] in Fortführung früherer Versuche[4] eine Reihe bekannter Methoden an durch Schmutz belasteten Waschmittellösungen. Dabei erwies sich die Methode von Schlachter-Dierkes als besonders geeignet. Sie ergibt bei gleichartigem Schlagen der Lösungen mit der Hand gut reproduzierbare Werte. In der von den Verf. entwickelten mechanisierten Form kann sie auch von weniger geübten Personen leicht durchgeführt werden. H. Kurtenacker.

Für die Gehaltsbestimmung der Methylchlorsilane, hauptsächlich der Gemische von *Monomethyltrichlorsilan* und *Dimethyldichlorsilan* sind nach M. Kahlert und H. Clauss[5] chemische Bestimmungsverfahren und auch die meisten physikalischen Methoden wenig geeignet. Die Verf. empfehlen das Verfahren der Dichtebestimmung nach J. Kretzsch[6], das auf dem hydrostatischen Gesetz: Gewicht der Flüssigkeitssäule = Dichte × Höhe beruht. Es wird die Länge einer Flüssigkeitssäule der zu untersuchenden Flüssigkeit mit der Länge einer Flüssigkeitssäule bekannter Dichte verglichen. Als Vergleichsflüssigkeit benutzen die Verf. Tetrachlorkohlenstoff, weil sein kubischer Ausdehnungskoeffizient in der Größenordnung der Ausdehnungskoeffizienten der organischen Siliciumverbindungen liegt. Der Apparat von Kretzsch wird von den Verf. etwas modifiziert. Man benötigt zur Dichtebestimmung nur etwa 0,5 ml. Die Fehler der Einzelmessungen liegen innerhalb $1^0/_{00}$, der systematische Fehler betragt etwa $\cdot 2^0/_{00}$, entsprechend etwa einer Differenz von 1% Monomethyltrichlorsilan in seinem Gemisch mit Dimethyldichlorsilan. Zur raschen Auswertung der Meßresultate wird ein Nomogramm angegeben. H. Kurtenacker.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **43**, 123 (1952).

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **44**, 500—507 (1953). Lab. cant. de Chimie, Genf.

[3] Fette u. Seifen **55**, 665—670 (1953). Sunlicht-Ges. A.G., Mannheim.

[4] Machemer, H., W. Griess und H. Mugele: Fette u. Seifen **54**, 769 (1952); vgl. diese Z. **142**, 158 (1954).

[5] Chem. Techn. **6**, 14—18 (1954). VEB Silikonchemie, Radebeul-Dresden.

[6] Klin. Wschr. **1943**, 469. — Chemie-Ing.-Techn. **21**, 467 (1949). — Med. Klin. **44**, 1093 (1949). — Apotheker-Ztg. **90**, 16, 300 (1950); **92**, 383 (1952).

Die Bestimmung des Acetonunlöslichen in käuflichen Lecithinen wird nach H. R. Stopper, B. A. Saffer und S. T. Bauer[1] von verschiedenen Faktoren beeinflußt. Bei der üblichen Methode[2] geschieht die Bestimmung aus der Differenz. Man behandelt die mit 3 ml Petroläther befeuchtete Probe mit kaltem Aceton, filtriert, dampft das Filtrat ein und zieht das Gewicht des getrockneten Rückstandes von der Einwaage ab. Die Feuchtigkeit der Probe und das Benzollösliche werden außerdem bei der Berechnung berücksichtigt. Das Verfahren besitzt verschiedene Fehlerquellen und ist zeitraubend. Nach den Versuchen der Verf. erhält man besser reproduzierbare Werte, wenn man 1. das Unlösliche nicht aus der Differenz bestimmt, sondern den Rückstand von der Acetonbehandlung direkt wägt, 2. das zur Lösung benutzte Aceton nicht wiederverwendet, da es sich bei jeder neuen Bestimmung mit weiterem Petroläther verdünnt, der auf die Beimengungen des Lecithins lösend wirkt, 3. an Stelle von reinem Aceton ein solches verwendet, das mit Phosphatiden bereits gesättigt ist. H. Kurtenacker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Über genormte Methoden zur Analyse ätherischer Öle gibt Mme. de Dortan-Sontag[3] eine Übersicht unter Berücksichtigung von 59 Arbeiten der Literatur. Es werden besprochen die Bestimmungsmethoden der Dichte, der optischen Aktivität, der Dispersion, Refraktion, Löslichkeit, des Schmelzpunktes, ferner chemische Bestimmungsmethoden für die einzelnen funktionellen Gruppen (Alkohol, Aldehyd, Keton, Säure, Ester, Phenol, Oxyd, Peroxyd, Sulfid). Dabei werden auch neue, weniger geläufige Verfahren erwähnt, die möglicherweise in der Zukunft von Bedeutung sein werden. H. Freytag.

Zur Bestimmung des Cumaringehaltes von Steinklee benutzen V. Ferencz und L. Veres[4] das Verfahren von J. M. Slatensek und E. R. Washburn[5], das auf Messung der Fluorescenz der alkalischen Lösung des Cumarins beruht. Die Intensität des gelbgrünen Fluorescenzlichtes ist dem Cumaringehalt proportional. Die Messung führen die Verf. in einem Lange*schen lichtelektrischen Colorimeter* aus, das zu einem Fluorimeter umgebaut wurde, durch Verwendung einer Osram-Spektralquecksilberdampflampe als Lichtquelle, Entfernung der Glaslinsen und Ersatz der Glasküvetten durch Durchflußküvetten aus Plexiglas. Zwischen Lampe und Küvette wurde ein Lichtfilter zum Absorbieren des sichtbaren Lichtes (Durchlässigkeit 3600—2800 A) verwendet und zwischen Küvette und Photozelle ein grünlichgelbes Filter eingestellt. Als Standard (statt der rasch unbrauchbar werdenden Standardlösungen) wurde auf der anderen Seite der Lampe, zwischen 2 mit den oberen gleichen Filtern eine Uranglasplatte eingeschaltet. Eine Eichkurve wurde mit reinem Cumarin aufgenommen. Diese alkalische Lösung zeigt erst nach etwa 2,5 Std maximale Fluorescenz, im Sonnenlicht genügt $^1/_2$ Std. Aus den Blättern des Steinklees wurden mit einem Korkbohrer von 6 mm ⌀ kleine Scheibchen ausgestochen (etwa 1 mg Trockensubstanz entsprechend), diese in einem Reagensrohr mit 1 ml 40%iger Natronlauge übergossen und leicht verkorkt in einem Wasserbade 2 Std erhitzt. Dann wurde die Lösung in einem 50 ml-Meßkolben bis zur Marke mit Wasser verdünnt, 20 Std an lichtem Ort stehen gelassen

[1] J. Amer. Oil Chemists'. Soc. **30**, 408–410 (1953). Drackett Co., Cincinnati, Ohio.

[2] Off. and Tent. Methods of the Amer. Oil Chemists' Soc. 2. Aufl., Chicago 1946; J. Amer. Oil Chemists' Soc. **25**, 76 (1947).

[3] Chim. analytique **35**, 157–165 (1953). Etabliss. Antoine Chiris, Grasse (Frankreich).

[4] Agrokém. és talajtan **2**, 65–72 (1953) [Ungarisch]. Agroch. Inst., Budapest.

[5] J. Amer. Soc. Agronomy **36**, 704 (1944).

und dann die Fluorescenz bestimmt. Die Intensität des Lichtes wird von der Temperatur wenig beeinflußt, ist aber von der Alkalität der Lösung nicht unabhängig. Die Ergebnisse stimmen gut überein und zeigen, daß in den unteren Blättern der Cumaringehalt kleiner ist als in den oberen. J. Plank.

Eine spektrophotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Nicotin in Tabak wird von B. G. Chatterjee, B. Ramanoorthy, C. Dakshinamurti und K. C. Gulati[1] angegeben. *Arbeitsweise.* 0,5 g der gepulverten Probe werden nach der Halbmikromethode von R. B. Griffith und R. M. Jeffrey[2] im Wasserdampfstrom destilliert, wobei zur Alkalisierung an Stelle von Magnesiumoxyd 1 g Natronkalk verwendet wird. Das Destillat wird in 0,05 n Salzsäure aufgefangen und damit auf 250 ml aufgefüllt. Von einem aliquoten Teil der Lösung wird die Extinktion bei 2590 Å gemessen. Der Nicotingehalt wird einer Eichkurve entnommen. Das Beersche Gesetz gilt für Nicotinkonzentrationen bis zu 30 mg l. 1 mg l kann noch mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% bestimmt werden. Nornicotin wird als Nicotin mitbestimmt. Das Verfahren eignet sich auch für die *Nicotinbestimmung in Insecticiden und in pflanzlichem Gewebe.* H. Sperlich.

Über den Nachweis von Cholin und Acetylcholin in Weißdorn berichten Ursula Fiedler, G. Hildebrand und R. Neu[3]. Aus den gereinigten wäßrigen bzw. alkoholischen Auszügen aus Crataegus-Blättern oder Früchten werden beide Inhaltsstoffe mit Reinecke-Salz oder mit Kalignost gefällt. Cholin wird dann nach der Zersetzung des Reineckats als Cholinchlorid-Quecksilberchlorid ($C_5H_{14}ONCl \cdot 6\,HgCl_2$), Acetylcholin nach F. Feigl, V. Anger und O. Frehden[4] über das Eisen III-Salz der Acetylhydroxamsäure identifiziert. Außerdem gelingt der Nachweis beider Verbindungen auf papierchromatographischem Wege.
H. Sperlich.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide des Mutterkornes von der Gräsergattung Molinia ist nach Z. Blažek und J. Böswart[5] relativ einfach möglich, wenn man 0,5 g Mutterkornsubstanz mit reinem Quarzsand verreibt und in eine leere chromatographische Rohre schüttet. Man läßt zuerst 200—250 ml Petroläther durch die Substanz durchlaufen, um die Probe zu entfetten, alkalisiert dann mit 2 Tr. 10%igem Ammoniak, mischt mit einem Glasstäbchen und extrahiert dann mit 70—100 ml Äther p. n. in 3 Std, bis im Extrakt keine Fluorescenz zu erkennen ist. Der Ätherextrakt wird auf 5 ml eingeengt, mit 2 ml 2%iger Weinsäure ausgeschüttelt, aus der wäßrigen Lösung der Äther im Vakuum entfernt und die Lösung auf 10 ml ergänzt. Zu 1 ml dieses Extraktes gibt man 2 ml Reagens, wobei eine Blaufärbung auftritt, die colorimetriert wird. Das Reagens besteht aus 0,125 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50 ml 65%iger H_2SO_4, die 0,1 ml einer 5%igen Lösung von $FeCl_3$ in 65%iger Schwefelsäure enthält; das ganze wird auf 100 ml mit 65%iger Schwefelsäure ergänzt und soll erst nach 3 Tagen verwendet werden. Mit dieser Methode werden in verschiedenen Präparaten 0,9 - 1,1% Alkaloide gefunden. Der *qualitative Nachweis* erfolgt chromatographisch nach H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead[6] nach alkalischer Verseifung durch Nachweis von Valin, nach saurer Verseifung durch

[1] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. B **37**, 22—26 (1953). Indian Agric. Res. Inst., New Delhi (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 307 (1948).

[3] Arzneimittel-Forsch. **3**, 436—437 (1953). Fa.: W. Schwabe, GmbH., Karlsruhe.

[4] Mikrochemie **15**, 9 (1934); vgl. diese Z. **106**, 115 (1936).

[5] Pharmazie **8**, 851—853 (1953). Forsch.-Inst. Heilpflanzen, Prag.

[6] J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 793 (1951); Chemist and Druggist **156**, 467 (1951); Pharmac. J. **167**, 384 (1951); vgl. diese Z. **136**, 149 (1952).

Nachweis von Dimethylbrenztraubensäure. Die weinsauren Auszüge, die aus mehreren Proben vereinigt sind, werden mit $NaHCO_3$ alkalisiert, mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und die Rückstände in Ampullen entweder mit 1 ml 15%iger Salzsäure oder 1 ml 10%iger Natronlauge eingeschmolzen und 24 Std bei 60° C hydrolysiert. Die gegebenenfalls angesäuerten Proben werden mit Äther ausgeschüttelt und mit einer Mischung von n-Butanol-Ammoniak-Wasser absteigend chromatographiert. Das Chromatogramm wird mit 0,1%iger Lösung von o-Phenylendiamin in 8%iger Trichloressigsäure entwickelt. Die Alkaloide gehören nach den Untersuchungen zur Ergotoxingruppe. K. Hinsberg.

Mit der Reproduzierbarkeit des geometrischen Korrekturverfahrens bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin A beschäftigten sich H. H. Bagnall und F. G. Stock[1], angeregt durch Untersuchungen von Adamson, Elvidge, Gridgeman, Hopkins, Stuckey und Taylor[2]. Diese Autoren hatten die Ergebnisse aus Gemeinschaftsuntersuchungen mehrerer Laboratorien bekanntgegeben, in denen Vitamin A in verschiedenen Erzeugnissen nach der Methode des B. P. Addendum 1951 mit einem mittleren Fehler von $\pm 15\%$ bestimmt worden war. Bagnall und Stock wenden sich gegen den von den genannten Autoren gezogenen Schluß, daß diese geringe Genauigkeit der Methode eigen sei; sie führen die hohen Abweichungen darauf zurück, daß nicht alle beteiligten Laboratorien über ausreichende Erfahrung, Geschicklichkeit und Sorgfalt verfügten. Ihre eigenen Untersuchungen von 28 Proben Heilbuttleberöl lieferten Ergebnisse mit einer mittleren Abweichung von 1,2%. Auch bei vergleichenden Untersuchungen mit einem anderen Laboratorium ergaben sich nur Unterschiede in den korrigierten E-Werten von 1—2%. L. Acker.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Vitamin A_2 haben H. R. Cama und R. A. Morton[3] im Hinblick auf dessen Bestimmung in Fischleberöl untersucht. Vitamin A_2 wurde aus Retinin$_2$ durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt. Die UV-Absorption hat ein Maximum bei 351 mμ (E 1% 1 cm ungefähr 1400) und eine zweite Spitze bei 287 mμ (E 1% 1 cm ungefähr 750). Die blaue, mit Antimontrichlorid erhaltene Lösung hat ihr Absorptionsmaximum bei 693 mμ (E 1%/1 cm ungefähr 3900). Durch Bestimmung von E 1% 1 cm bei 693 mμ (A_2) und bei 620 mμ (A_1) nach Reaktion des Unverseifbaren mit Antimontrichlorid und von E 1%/1 cm bei 326 mμ, 351 mμ und 286 mμ in der UV-Absorption können die Anteile an beiden Vitaminen in Fischleberölen ermittelt werden. Die 693 mμ-Absorption erlaubt die unmittelbare Berechnung von Vitamin A_2, so daß sich dann die Anteile des Vitamin A_2 an der UV-Absorption bei 351 mμ und 326 mμ berücksichtigen lassen. In einer Tabelle sind die Absorptionsintensitäten von A_2 für verschiedene Wellenlängen und Lösungsmittel in Bruchteilen der maximalen Absorption angegeben. An einem Beispiel wird die Berechnungsweise ausführlich erläutert. L. Acker.

Eine einfache Gehaltsbestimmung von Vitamin B_1 in Lösungen des reinen Vitamins geben E. Graf und E. Fiedler[4] an. Sie beruht auf der Titration mit Silicowolframsäure unter Verwendung von Metanilgelb als Adsorptionsindicator. Der Titer der 0,05 n Silicowolframsäurelösung [hergestellt durch Lösen von 4,05 g Silicowolframsäure (p. a., Merck) zu 100 ml] wird festgestellt durch Titration einer Strychninnitratlösung (50 mg Strychninnitrat in 20 ml Wasser und

[1] Analyst (London) **77**, 356—363 (1952). City Anal. Lab., Birmingham (England).
[2] Analyst (London) **76**, 445 (1951), vgl. diese Z. **137**, 312 (1952/53).
[3] Analyst (London) **78**, 74—79 (1953). Univ. Liverpool (England).
[4] Arzneimittel-Forsch. **3**, 489—490 (1953). Univ. Würzburg.

5 Tropfen einer 0.2%igen wäßrigen Metanilgelblösung) unter Verwendung einer Feinbürette. Der Umschlagspunkt wird daran erkannt, daß der anfangs gelb ausfallende Niederschlag über gelbrot schlagartig rotviolett wird. Der Faktor der Lösung errechnet sich zu $F = \frac{\text{Einwaage Strychrinnitrat in mg}}{19.86 \cdot \text{Anzahl ml verbrauchter Säurelösung}}$. Die wäßrige Lösung des Thiaminsalzes wird mit der gleichen Indicatormenge titriert.

L. Acker.

Zur Bestimmung von Tocopherol in Weizenkeimöl empfehlen H. Koch und W. Ponsold[1] die Methode von M. Furter und R. E. Meyer[2], die sie wie folgt abänderten: 0.2—0.5 g Weizenkeimöl werden in einem graduierten Zentrifugenglas von 15 ml Inhalt mit 0,5 ml absolutem Alkohol versetzt und unter leichtem Erwärmen (Siedesteinchen!) 5 min mit einem Glasstab gerührt. Nach Zugabe von 1 ml 65%iger Salpetersäure wird das Röhrchen unter Rückflußkühlung (50 cm langes Glasrohr, 8 mm ⌀) im Wasserbad genau 3 min im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen durch Zentrifugieren und Abhebern (Abb. 1) vom ungelösten Öl getrennt. Bis zur 6 ml-Marke wird mit Äthanol nachgespült. Den Rückstand füllt man bis zur 6 ml-Marke mit Aceton auf und löst ihn unter Umrühren. Den Inhalt beider Zentrifugengläser photometriert man im Pulfrich-Photometer (Filter S 47) gegen folgende Vergleichslösungen: a) Für die alkoholische Lösung: Eine Mischung aus 5 ml absolutem Alkohol + 1 ml 65%iger Salpetersäure. b) Für die Acetonlösung: Gleiche Menge unbehandeltes Öl mit Aceton bis zur 6 ml-Marke aufgefüllt. Die Summe der Extinktionswerte beider Lösungen ergibt mit Hilfe der Eichkurve den Gehalt an Tocopherolen. Die Methode, die auch auf Essigsaureester in öliger Lösung anwendbar ist, liefert auf keinen Fall zu hohe Werte. Der Fehler beträgt maximal — 5%. J. Koch.

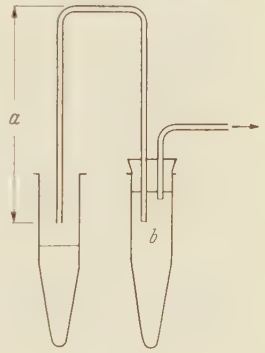


Abb. 1. Hebervorrichtung nach Koch u. Ponsold.

Mit der Analytik des Lokalanaestheticums „Falicain" (Chlorhydrat des β-Piperidinäthyl-p-propoxyphenylketons) (Fahlberg-List, Magdeburg) beschäftigen sich H. Bräuniger und H. W. Raudonat[3]. Folgende Methoden sind zur quantitativen Bestimmung geeignet: *Bestimmung der Propoxy-Gruppe nach* Zeisel. Man verfahrt wie bei der Bestimmung der Methoxylgruppe unter Verwendung des Apparates von Vieböck und Schwappach[4], erhitzt aber mit der Jodwasserstoffsäure mindestens 45 min unter Rückfluß, dann eine weitere Stunde ohne Kühlung im Stickstoffstrom. Die Einwaage soll 5—50 mg betragen. Die Fehler sind kleiner als 1%. — *Argentometrische Bestimmung.* Wegen des hohen Molekulargewichts des Falicains (312) ist die direkte Titration mit $AgNO_3$-Lösung nicht sehr genau. Man fällt daher besser 1—10 mg Falicain aus schwach schwefelsaurer Lösung mit 2 ml 2%iger Reinecke-Salzlösung als Reineckat, stellt 1 Std in den Eisschrank, filtriert durch eine G-4-Fritte und wäscht mit Eiswasser. Dann spült man das rote Kristallpulver mit 3—5 ml Aceton in ein Becherglas, hydrolysiert durch Kochen mit 2 ml Seignettesalzlösung und titriert das in Freiheit gesetzte Rhodanid mit $AgNO_3$-Lösung (1 ml 0.1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 7.79 mg Falicain). — *Colorimetrische*

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 1—5 (1953). Univ. Halle/Saale.
[2] Helv. chim. Acta **22**, 240 (1939), vgl. diese Z. **123**, 56 (1942).
[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharm. Ges. **287**, 82—90 (1954). Univ. Rostock.
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).

Bestimmung. Man löst das wie beschrieben hergestellte und gewaschene Reineckat in 25 ml Aceton und colorimetriert gegen reines Aceton. Die Eichkurve ist eine Gerade. 1—10 mg Falicain sind bestimmbar. — Weitere colorimetrische Bestimmungen sind auf Grund der Überführung in die gelbe Verbindung mit ERDMANNschem Salz und in die Verbindung mit m-Dinitrobenzol möglich. — Die *polarographische Bestimmung* gelingt auch in Anwesenheit von Adrenalin. Die näheren Bedingungen dazu sind nicht angegeben. H. KURTENACKER.

Zur Bestimmung von Succinyl-bis-cholin in injizierten Lösungen eignet sich nach R. RUTKOWSKI[1] sowohl die Fällung mit Tetraphenylbornatrium als auch die Fällung mit REINECKE-Salz. Mit Estern erreicht man eine Genauigkeit von 99,2 bis 99,5%. Bei Verwendung von REINECKE-Salz ergibt sich die Möglichkeit, durch Messung der Extinktion des gelösten Niederschlages die Bestimmung zu vereinfachen. Man kann z. B. 1,5 ml einer Succinyl-bis-cholinlösung, die bis 50 mg enthalten kann, mit 38,5 ml Wasser verdünnen und 10 ml 2%iger REINECKE-Salzlösung zugeben. Es scheidet sich sofort ein körniger hellroter Niederschlag ab, der nach 2 Std durch einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt wird. Der Niederschlag wird in 250 ml Aceton gelöst und die Extinktion von 5 ml dieser Lösung im Gebiet des Absorptionsmaximums (510 mμ) bei 1 cm Schichtdicke gemessen. Die Arbeit enthält genauere Angaben über die Umrechnungsfaktoren, Extinktion und Eichkurve. K. HINSBERG.

Eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (*INH*) hat H. HARTING[2] ausgearbeitet. Acylierte Hydrazide werden ebenso wie Hydrazin selbst durch Oxydationsmittel zu Stickstoff oxydiert, der gemessen wird:

$$RCONHNH_2 + O = RCHO + H_2O + N_2.$$

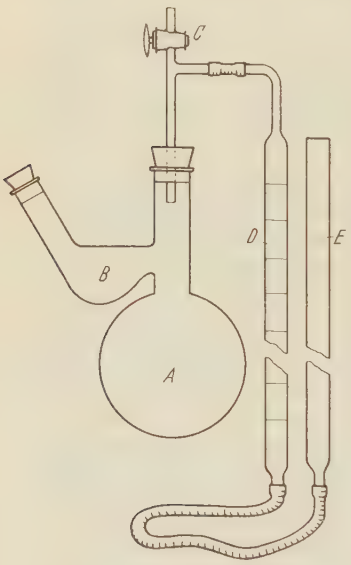


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von INH nach HARTING.

Überschüssiges Oxydationsmittel oxydiert den Aldehyd zur entsprechenden Säure, greift aber den Stickstoff nicht an. Mit Hilfe einer einfachen Apparatur (Abb. 1) lassen sich auf diese Weise INH und andere Hydrazide, auch Hydrazin selbst, in Gegenwart anderer Verbindungen (außer Derivaten von Thiosemicarbazid, die ebenfalls unter Stickstoffentwicklung zersetzt werden), bestimmen. — *Ausführung.* Nachdem die Gasbürette *D* (eine gewöhnliche 20 ml-Bürette) mit Hilfe des Niveaugefäßes *E* bis zur 0-Marke mit destilliertem Wasser gefüllt ist, wird der Kolben *A* (80 ml Inhalt) mit einer wäßrigen Lösung von INH beschickt (z. B. eine 50 mg Tablette verteilt in 20 ml Wasser). Dann gibt man 10 ml einer 20%igen KOH-Lösung hinzu und verschließt den Kolben. Man gibt nun in den Seitenkolben *B* (20 ml Inhalt) mit einer Pipette 20 ml einer 20%igen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) und verschließt *B*. Nach 10 min schließt man den Hahn *C* und führt den Inhalt

[1] Arzneimittel-Forsch. **3**, 537—539 (1953). Chem. Werke Dr. R. Reiss, Berlin-West.
[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **42**, 323—324 (1953). Harting y Cia., Ltda., Santiago de Chile.

von *B* durch Neigen der Apparatur in *A* über. Man schwenkt die Apparatur 2 min leicht um, läßt 15 min stehen, liest dann in der Bürette das verdrängte Flüssigkeitsvolumen ab und entnimmt das zugehörige Gewicht einer Stickstofftabelle. 1 mg N_2 entspricht 4,893 mg INH. Die Methode eignet sich auch für die Untersuchung biologischer Flüssigkeiten. H. Sperlich.

Für die chemische Wertbestimmung von Penicillin schlägt H. Vogt[1] ein jodometrisches und ein photometrisches Verfahren vor. — *Jodometrische Bestimmung.* Nach Versuchen des Verf. vollzieht sich mit Bromat-Bromid in saurer Lösung bei Zimmertemperatur eine direkte Anlagerung von Brom, die zu befriedigenden analytischen Ergebnissen führt. Man versetzt 2—5 ml einer Penicillinlösung (enthaltend 2—3 mg Penicillin-G-Natrium) mit 3 ml einer 16%igen Schwefelsäure, ferner mit 10 ml 0,01 n $KBrO_3$-Lösung und 0,5 g KBr. Nach 30 min langem Stehen bei Zimmertemperatur, vor direktem Licht geschützt, wird nach Zugabe von Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung titriert. 1 ml 0,01 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 0,4455 mg Penicillin-G-Natrium. Das Verfahren ist aber nur bei frischen Penicillinlösungen brauchbar, wenn auch in Kontrollansätzen bis zu 10 Tagen der Abfall nur gering ist. — *Photometrische Bestimmung.* Man mißt die Extinktion eines Kupferkomplexsalzes in einem Kaliumchloridsalzsäurepuffer nach Clark und Lubs von p_H 1,5. Die Farbintensität nimmt bis zu 8 Std ständig zu. Zur Erreichung vergleichbarer Resultate nehmen die Verf. deshalb die Ablesung nach genau 30 min vor. Man erhält unter diesen Bedingungen zwischen 4 und 20 mg Penicillin eine lineare Eichkurve, es können noch Differenzen von 0,6 mg festgestellt werden. Zur Ausführung wird die Penicillinlösung mit 4 ml n-Kalilauge 20 min bei Zimmertemperatur belassen, dann mit n-Salzsäure neutralisiert. Man versetzt mit 5 ml Pufferlösung, verdünnt mit Wasser auf 19 ml, fügt noch 0,4 ml Kupferlösung (14,7 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 13,5 g NaCl + 71,8 g Wasser) zu und füllt auf 20 ml auf. Die Ablesung erfolgt mit Filter S 72 (Pulfrich-Photometer). — Mit Hilfe dieser Methode kann das Absinken des Penicillingehaltes in wäßriger Lösung gut verfolgt werden, wobei die jodometrische und photometrische Methode sehr ähnliche Resultate ergeben. Da die Farbreaktion nicht eintritt, wenn Penicillin mit Säure behandelt wird, sondern nur, wenn es mit Alkali behandelt wird, beruht die Farbentwicklung wahrscheinlich auf der Bildung eines Kupferkomplexsalzes mit der Penicilloinsäure. Es wird auch gezeigt, daß andere Spaltprodukte mit Kupfersalz keine Extinktionssteigerung geben. Aber auch mit reinem Methylpenicilloat ist die Extinktion viel geringer als nach dem Penicillingehalt zu erwarten wäre.
K. Hinsberg.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur. Hans Bode und Hans Ludwig: Chemisches Praktikum für Mediziner. IX, 139 Seiten mit 3 Abbildungen. 9., neu bearbeitete Auflage. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953. Preis DM 6,90.

Das Buch vermittelt in dem knappen, zur Verfügung stehenden Rahmen eine erstaunliche Fülle von Tatsachen. Zunächst werden in eigenen Versuchen grundlegende Begriffe wie Säure, Base, Salze, Dissoziation usw. erarbeitet, dann folgt eine kurze Einführung in die qualitative und quantitative Analyse. Schließlich wird ein Überblick über wichtige organische Verbindungen mit Hilfe eigener Versuche vermittelt. Infolge des sorgfältig durchdachten Aufbaus und der auf die speziellen Bedürfnisse des Mediziners zugeschnittenen Auswahl des Stoffes wird das Buch sich auch weiter bei der Ausbildung der Studierenden bewähren, zumal für die 9. Auflage sein Inhalt in allen Teilen erneut überarbeitet wurde. A. Gehring.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 369—379 (1953). Univ. Kiel.

Über Fehlerquellen bei klinisch-chemischen Bestimmungen wird von R. J. Henry, S. Berkman, O. J. Golub und M. Segalove[1] ein ausführliches statistisches Material vorgelegt. Nach ihren Erfahrungen liegt der Fehler weniger beim Pipettieren, doch entsteht bei Blut und Serum oft ein signifikanter negativer Irrtum. Besonders werden die Methoden zur *Bestimmung von Blutzucker, anorganischem Phosphor im Serum und Cholesterin im Serum* studiert und empfohlen, jedem Schritt bei der Bestimmung besondere Aufmerksamkeit zu widmen, besonders wenn sich Fehler eingeschlichen haben. Die lesenswerte Arbeit eignet sich im einzelnen nicht zum Referat. Es wird aber empfohlen, sie im Original durchzulesen.

K. Hinsberg.

Vergleichende pH-Messungen an der Hautoberfläche mit einer Chinhydron- und einer Glaselektrodenkette stellte C. G. Schirren[2] an. Etwa 2000 Einzelmessungen ergaben vollständig übereinstimmende Werte. Es werden die technischen Vorbedingungen aufgezeigt, um exakte Messungen durchführen zu können. Kugelige Glaselektrode sind für Haut-pH-Messungen ungeeignet. H. Kurtenacker.

Zur schnellen Bestimmung von Natrium im Harn wird von M. O'Sullivan[3] die Fällung mit Zinkuranylacetat vorgeschlagen und die Menge des Niederschlages in einem spitz ausgezogenen und graduiertem Zentrifugenglas direkt gemessen. Das *Fällungsreagens* besteht aus 10 g Uranylacetat, 50 ml kochendem Wasser und 2 ml Eisessig, weiter wird gelöst 30 g Zinkacetat in 50 ml kochendem Wasser und 1 ml Eisessig. Beide Lösungen werden gemischt und nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volumen 95%igem Alkohol vermischt. Das *verdünnte Reagens* wird gewonnen, indem man das Fällungsreagens auf das 3fache Volumen mit Wasser auffüllt. Es dient dazu, um aus dem Harn die Phosphate auszufällen, und zwar nimmt man 1 ml Harn und 1,5 ml verdünntes Reagens. Später fällt man 1 ml des klaren Filtrates mit 3 ml Fällungsreagens, läßt 2 min bei 22° C stehen und zentrifugiert. Das Volumen des Niederschlages ist dem NaCl-Gehalt nicht ganz proportional. Die Methode hat aber bedeutende technische Vorteile und ist sicher von Wert, wenn der Natriumgehalt direkt bestimmt werden soll. K. Hinsberg.

Beryllium. T. Y. Toribara und Ruth E. Sherman[4] geben einen Überblick über die Methoden zur *Bestimmung von Mikrogrammengen Beryllium in biologischem Material.* Neben den bereits früher untersuchten colorimetrischen Methoden[5] wird das sehr empfindliche fluorimetrische Verfahren mit gereinigtem Morin empfohlen, das von Aluminium nicht gestört wird. 0,004 μg Be können nach diesem Verfahren noch bestimmt werden, die Empfindlichkeit entspricht nahezu der des spektrographischen Nachweises. Die bei der Untersuchung von biologischem Material verwendeten Veraschungs-, Anreicherungs- und Trennungsmethoden werden jede für sich mit Hilfe des Radioisotops ^{7}Be auf ihre Wirksamkeit untersucht. Die Veraschung geht, wie auch schon früher festgestellt wurde[5], verlustlos vor sich, wenn man die Lösung eindampft und den Rückstand selbst 8 Tage lang auf 750° C erhitzt. Zur Auflösung des Berylliums in dem scharf geglühten Rückstand ist

[1] Amer. J. clin. Pathol. **23**, 285—294 (1953). Bio-Science Lab., Beverley Hills, Calif. (USA).

[2] Arch. Dermatologie Syphilis **197**, 73—84 (1953). Dermat. Univ.-Klinik Zürich.

[3] J. Labor. clin. Med. **41**, 959—962 (1953). St. Michael's Hospital, Toronto, Ont. (Canada).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1594—1597 (1953). School of Medic. and Dentistry, Univ. Rochester, N. Y. (USA).

[5] Toribara, T. Y., und P. S. Chen jr., Analyt. Chemistry **24**, 539 (1952); vgl. diese Z. **139**, 319 (1953).

mehrere Minuten langes Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure notwendig. — *Für die Untersuchung von Urin* ist das Veraschungsverfahren durch wiederholtes Abrauchen mit Salpetersäure bereits früher angegeben worden[1]. Der Rückstand wird weiter verarbeitet, indem man durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode und durch Extraktion des Acetonylacetonats mit Benzol von den meisten Kationen trennt. Berylliumverluste treten bei diesen Operationen nicht ein. — Zur *Be-Bestimmung in Knochen* verascht man zweckmäßig bei 600° C, löst die Asche in verdünnter Salzsäure und fällt einen großen Teil des Calciums unter Alkoholzusatz als Sulfat. Das Filtrat wird bis auf eine Acidität von 0,5 n verdünnt und durch eine Säule mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 in der H-Form fließen gelassen. Die kleinsten Be-Mengen (10^{-10} g ^{7}Be) werden dabei quantitativ zurückgehalten und können dann durch 5 n Salzsäure wieder abgelöst werden. Wenn in der zu untersuchenden Knochenasche mehr als 0,1 μg Be je g Asche vorhanden ist, wird das Beryllium auch quantitativ mit dem bei Erhöhung des p_H-Wertes ausfallenden Calciumphosphat mitgefällt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie oben angegeben.

H. Kurtenacker.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Glucose in Urin gibt D. J. de Jong[2] an. Das dazu erforderliche *Reagens* wird folgendermaßen bereitet: Zu 75 g Kaliumrhodanid gibt man 25 ml Fehlingsche Lösung I (enthaltend 8,750 g Kaliumtartrat und 3,5 g Kaliumhydroxyd), 25 ml Fehlingsche Lösung II (6,5 g Kupfersulfat enthaltend) und 17,5 g Glycerin. Nach Aufkochen wird das Reagens durch Glaswolle filtriert. — 2 ml dieses Reagenses (13,5 mg Glucose entsprechend) werden in einem Reagensglas von 16 mm Weite zum Kochen gebracht. Dann läßt man unter jeweiligem Aufkochen aus einer Mikrobürette den zu untersuchenden Urin zulaufen. Man titriert auf eine gelbe Farbe ohne jeglichen grünen Ton. Bei Verbrauch von $a \times 0{,}1$ ml Urin errechnet sich der Glucosegehalt im Urin zu $\frac{13.5}{a}$ %. Durch entsprechende Verdünnungen der Fehlingschen Lösungen lassen sich auch Reagenzien mit entsprechend niedrigerem Titer herstellen.

L. Acker.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von 7-Oxy-2-acetylaminofluoren, einem Stoffwechselprodukt des cancerogenen *2-Acetylaminofluoren* und auch *2-Aminofluoren*, wurde von Charlotte M. Damron und Helen M. Dyer[3] eine neue Methode entwickelt. Sie beruht auf der tiefgelben Färbung sauer hydrolysierter 7-Oxy-2-acetylaminofluorenlösungen durch Zugabe von Natriumnitrit (Nitritreaktion). 2-Acetylaminofluoren gibt diese Reaktion nicht. Störungen geringeren Umfangs werden allerdings von 2-Acetylaminofluoren, 2-Aminofluoren, 2-Diacetylaminofluoren, 2-Acetylaminofluorenon, 2,7-Diacetylaminofluoren, 1-Oxy-2-aminofluoren und 3-Oxy-2-aminofluoren verursacht. Richtige Gelbfärbung zeigen nur 2,7-Diacetylaminofluoren und N.N′-Diacetylbenzidin. Zu vernachlässigen sind die Störungen von 2-Monomethylaminofluoren, 2-Dimethylaminofluoren, 2-Diacetylaminofluoren, 4-Acetylamino-4′-fluordiphenyl und p-Acetylaminodiphenyl. Zur Konstruktion einer Eichkurve verwendet man eine Standardlösung von 7-Oxy-2-acetylaminofluoren in Eisessig. 0,5 ml dieser Lösung vermischt man mit 0,25 ml konz. Salzsäure und 2 ml Wasser und erwärmt im kochenden Wasserbad; nach dem Abkühlen auf 0° C fügt man 1 ml 0,03 m Natriumnitritlösung zu und füllt auf 6 ml mit Wasser auf. 15—30 min nach dem Nitritzusatz photometriert man bei 450 mμ gegen eine Blindlösung ohne Nitritzusatz. Im Bereich von 0—25 μg 7-Oxy-2-acetyl-

[1] Toribara, T. Y., und P. S. Chen jr., Analyt. Chemistry **24**, 539 (1952); vgl. diese Z. **139**, 319 (1953).

[2] Pharmac. Weekbl. **88**, 776—777 (1953) [Holländisch]. Zaltbommel (Holland).

[3] J. nat. Cancer Inst. **14**, 279—289 (1953). Nat. Cancer Inst., Bethesda, Md. (USA).

aminofluoren ist das BEER-LAMBERTsche Gesetz erfüllt. Die besten Ergebnisse erhält man im Bereich von 10—20 μg. — Aus Geweben extrahiert man das 7-Oxy-2-acetylaminofluoren nach dem Homogenisieren mit 92%igen Aceton. Die Extrakte dampft man im Luftstrom ein, nimmt die Rückstände mit Eisessig auf und filtriert etwaige, von Fett herrührende Trübungen vor dem Photometrieren ab. — Befinden sich in einer Lösung 7-Oxy-2-acetylaminofluoren und 2-Acetylaminofluoren nebeneinander, so bestimmt man deren Summe nach der von H. M. DYER, H. E. ROSS und H. P. MORRIS[1] angegebenen Diazotierungsmethode, die auf der Kupplung des mit Säure hydrolysierten und diazotierten 2-Acetylaminofluorens mit R-Salz beruht. 7-Oxy-2-acetylaminofluoren liefert eine ebensolche Farbreaktion mit nahezu dem gleichen Absorptionsmaximum (bei 525 mμ), aber, auf die gleiche Menge bezogen, von nur der halben Intensität. H. FREYTAG.

Zur routinemäßigen colorimetrischen Bestimmung kleinster Eiweißmengen in Körperflüssigkeiten und Gewebe wird von E. BÖHLE und H. FISCHER[2] die Fällung mit Farbstoffen empfohlen. Die Verf. fußen dabei auf der Beobachtung von FRAENKEL-CONRAT[3], der saure bzw. basische Farbstoffe zur Bestimmung der basischen bzw. sauren Gruppen im Eiweißmolekül auf ähnliche Weise verwendet hat. Als Reagens dient eine 0,001 m Amidoschwarzlösung in Citronensäure-Phosphatpuffer p_H 2,2 (0,6165 g trockenes Amidoschwarz 10 B, 37,6455 g Citronensäure, 1,1361 g Na_2HPO_4 mit bidestilliertem Wasser auf 1 l). Zur Bestimmung verwendet man Zentrifugengläser mit einer Marke bei 1,0 und 3,0 ml. 1 ml der proteinhaltigen Lösung wird mit 2 ml Amidoschwarz-Pufferlösung versetzt und nach 15 min zentrifugiert. 1 ml der überstehenden Flüssigkeit wird auf 25 ml aufgefüllt und im EPPENDORF-Colorimeter mit Filter 578 colorimetriert. Ein Leerwert wird mit Wasser angesetzt. Die Extinktion nimmt mit zunehmendem Eiweißgehalt ab. Zur Bestimmung der Globuline werden diese durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat gefällt, der Niederschlag 1 mal mit halb gesättigter Ammoniumsulfatlösung gewaschen, zum Volumen von 1 ml in physiologischer Kochsalzlösung gelöst und weiter wie oben behandelt. Zur Berechnung ist zu bemerken, daß die Farbstoffbindung für Albumin und Globulin verschieden ist. Wird die Extinktion des Leerwertes mit 1 angesetzt und die für Gesamteiweiß mit 0,6 gemessen, so bedeutet das, daß die Gesamteiweißextinktion 0,4 beträgt. Wird für die Globuline 0,9 gemessen, so beträgt also der Globulinwert 0,1 und mithin der Albuminwert 0,4 — 0,1 = 0,3. Zur Albumin- und Globulinbestimmung im Serum werden 20 μl auf das 100fache verdünnt und davon 1 ml zur Bestimmung verwendet. Vom Liquor wird normalerweise 1 ml genommen oder bei erhöhtem Eiweißgehalt entsprechend weniger. Vom Harn verwendet man 4 ml des filtrierten und zentrifugierten Urins, die mit 2 ml Amidoschwarz-Pufferlösung gefällt werden, und füllt mit 2 ml der entsprechenden Lösung auf 25 ml auf. Es findet sich normalerweise eine Ausscheidung von 10—20 mg/Tag im Harn. Gewebe behandelt man mit Trichloressigsäure in der Hitze nach SCHNEIDER[4] und löst das Gewebshomogenat in n Natronlauge. Das Eiweiß ist dann wieder mit Amidoschwarz fällbar, doch ist zu berücksichtigen, daß für denaturiertes Protein eine gesonderte Eichkurve angelegt werden muß. Histone und Protamine, Albumine und Globuline binden verschieden große Mengen des Farbstoffes und können daher einfach voneinander unterschieden werden. Es wird bestätigt, daß mit der KAFKA-Methode unzuverlässige Werte erhalten werden, die im allgemeinen zu niedrig liegen. K. HINSBERG.

[1] Cancer Res. **11**, 307 (1951).
[2] Klin. Wschr. **1953**, 798—802. I. Mediz. Univ.-Klinik, Frankfurt a. M.
[3] FRAENKEL-CONRAT, H., u. M. COOPER: J. biol. Chemistry **154**, 239 (1944).
[4] SCHNEIDER, W. C.: J. biol. Chemistry **161**, 293 (1945).